

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-255590

(43)Date of publication of application : 10.09.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/097

(21)Application number : 2002-055541

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 01.03.2002

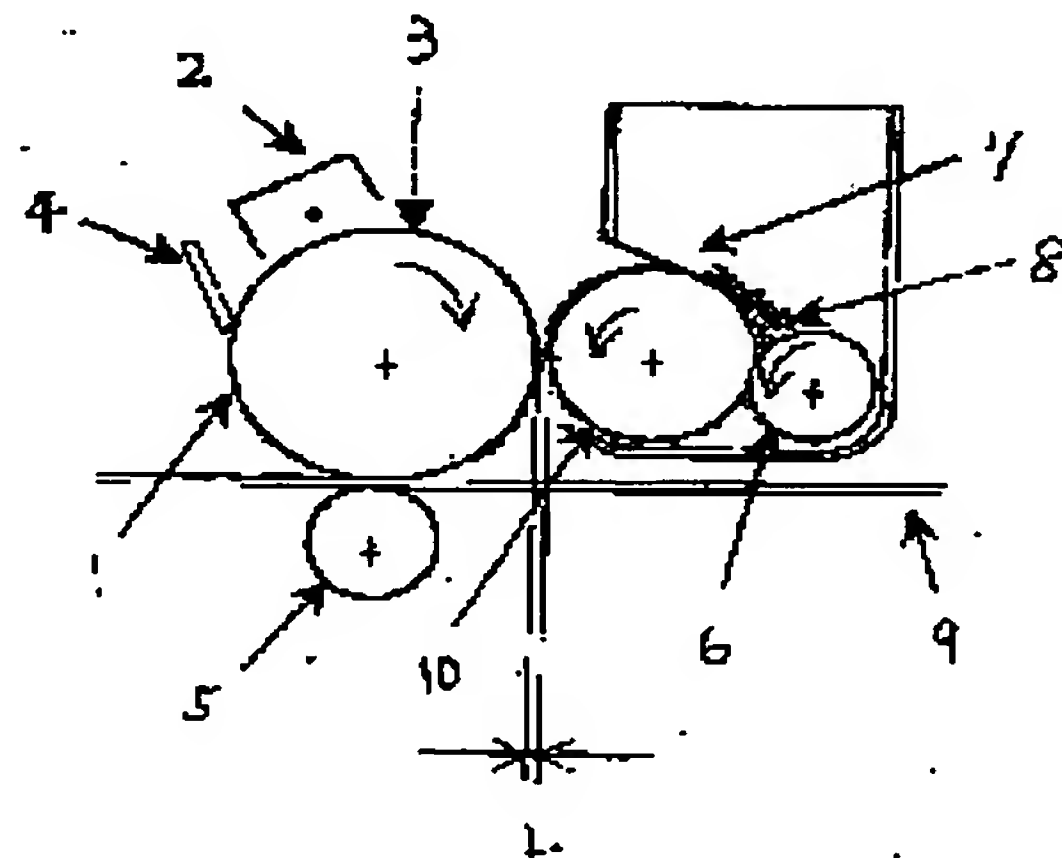
(72)Inventor : TAKANO HIDEHIRO

## (54) NEGATIVELY CHARGED TONER AND IMAGE FORMING DEVICE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide negatively charged toner which is applied to a contactless development system, does not give rise to a fading phenomenon, is constant in electrostatic chargeability in an initial period or after lasting, is less fluctuated in image density, and can suppress the occurrence of positively charged toners and an image forming device.

**SOLUTION:** The negatively charged toner applied to the contactless development system consist of toner mother particles and externally added particles, in which the externally added particles consist of silicon dioxide particles and the aluminum oxide - silicon dioxide multi component oxide particles obtained by an in-flame hydrolysis process and the rate of liberation of the externally added particles containing aluminum atoms measured by a particle analyzer process is above 1.0 number %.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] In the negative electrification toner which this external additive particle consists of a silicon dioxide particle and an aluminum-oxide-2 oxidation silicon multiple oxide particle obtained by the hydrolyzing-in flame method while consisting of a toner mother particle and an external additive particle, and is applied to a non-contact development method Introduce this negative electrification toner into the plasma, and the emission spectrum is detected. While detecting the amount of components from luminescence reinforcement, luminescence timing [ whether the external additive particle synchronizes with a toner mother particle by whether it is coincidence, and ] Or are measured by the particle analyzer method for detecting whether it is isolated from the toner mother particle. The negative electrification toner with which the rate of isolation of the external additive particle containing the aluminum atom shown at a rate of the detection number of the aluminum atom in the external additive particle from which it was isolated in all the detection number of the aluminum atom in said external additive particle is characterized by 1.0-piece being several % or more.

[Claim 2] The negative electrification toner with which the rate of isolation of the external additive particle containing the silicon atom shown at a rate of the detection number of the silicon atom in the external additive particle from which it was isolated in all the detection number of the silicon atom in an external additive particle measured by the particle analyzer method is characterized by 15.0-piece being several % or less.

[Claim 3] It is the developer which opposite arrangement is carried out in the state of non-contact at a latent image bearing body and this latent image bearing body, and forms the latent image on latent-image support into a visible image. The developer with which this developer consists of toner layer specification-part material to a developing roller, the feed roller which supplies a negative electrification toner to this developing roller, and this developing roller, In the image formation equipment which consists of imprint material by which the visible image formed on said latent image bearing body is imprinted While said negative electrification toner consists of a toner mother particle and an external additive particle, this external additive particle consists of a silicon dioxide particle and an aluminum-oxide-2 oxidation silicon multiple oxide particle obtained by the hydrolyzing-in flame method. Introduce this negative electrification toner into the plasma, and the emission spectrum is detected. While detecting the amount of components from luminescence reinforcement, luminescence timing [ whether the external additive particle synchronizes with a toner mother particle by whether it is coincidence, and ] Or are measured by the particle analyzer method for detecting whether it is isolated from the toner mother particle. Image formation equipment with which the rate of isolation of the external additive particle containing the aluminum atom shown at a rate of the detection number of the aluminum atom in the external additive particle from which it was isolated in all the detection number of the aluminum atom in said external additive particle is characterized by 1.0-piece being the negative electrification toner it is [ toner ] several % or more.

[Claim 4] Image formation equipment with which the rate of isolation of the external additive particle containing the silicon atom shown at a rate of the detection number of the silicon atom in the external additive particle from which it was isolated in all the detection number of the silicon atom in an external additive particle measured by the particle analyzer method is characterized by 15.0-piece being several % or less.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the image formation equipment which used the negative electrification toner applied to a non-contact development method, and its toner.

[0002]

[Description of the Prior Art] Photo conductors which are latent image bearing bodies, such as a photo conductor drum and a photo conductor belt, are conventionally supported pivotable on the body of image formation equipment as image formation equipment. After forming an electrostatic latent image in the sensitization layer in a photo conductor at the time of image formation actuation, This latent image is formed into a visible image by the non-contact method with a toner, and there are a method which subsequently imprints that visible image directly to imprint material using a corona transfer or an imprint roller, and a method re-imprinted to imprint material once imprinting a visible image to middle transfer media, such as an imprint drum or an imprint belt, again.

[0003] Although this method is used for monochrome image formation equipment, as color picture formation equipment, you make it pile up two or more of each other's color images one by one on imprint material, such as paper, an imprint belt and the visualization image of imprint drum lifting are imprinted using two or more photo conductors and developing-machine styles, and the established method is learned. That for which what uses a belt in these methods uses a tandem system and a drum is classified as an imprint drum method. Moreover, the middle imprint method which imprints a color image primarily one by one on a middle transfer medium apart from this, bundles up the primary transfer picture and is secondarily imprinted on imprint material is also learned. Moreover, the cleaning device for cleaning the toner developed by the developer and the imprint remaining toner after an imprint is attached in the photo conductor currently used for each of these imprint methods.

[0004] Although development which is in these image formation equipments, and the 2 component toner was generally known as a toner, and was stabilized comparatively is enabled, it is easy to generate fluctuation of the mixing ratio of a developer and a magnetic carrier, and it necessary to carry out the maintenance. Therefore, although the 1 component magnetism toner is developed, there is a problem that a clear color picture cannot be obtained from the opacity of a magnetic material. On the other hand, for the 1 component nonmagnetic toner, although the 1 component nonmagnetic toner is developed as a color toner, in order to repeat the process like the above and to obtain a high-definition record image, while having a high fluidity, it has been a technical problem whether what we do with homogeneity electrification of the toner.

[0005] Although using a silica particle as a flow improver is known if it is in the conventional 1 component nonmagnetic toner, on the occasion of electrification, a charge-up phenomenon arises for [ of 10<sup>15</sup> or more ohm-cm ] high resistance, and a silica particle has the problem that image concentration falls by the repeat of an image formation process. In order to solve such a problem, use the mixture of a titanium oxide particle and a resin particle as an external additive particle, or Therefore, the (patent No. 2835993 official report), Moreover, although a volume resistivity carries out mixed use of the conductive aluminum-oxide particle which is 10<sup>10</sup> ohm-cm extent and is attaining homogeneity electrification-ization of a toner with the silica particle In order to make the charge in the silica particle which carried out the charge up leak, it is necessary to contact a conductive particle to a silica particle, therefore there is a problem that the addition of a conductive particle must be made [ many ].

[0006] However, as a result of the presentation ratio of the external additive which covers the front face of a toner mother particle is different and the addition effectiveness of a conductive particle being different if those particle size is different when mixing and using a silica particle and a conductive particle as an external additive, the selection phenomenon by particle size arises, a conductive particle is previously lost out of a development counter, the charge up is carried out and there is a problem that image concentration falls, similarly.



[0007] Moreover, when the total amount of an additive increases, on the occasion of long duration printing, an external additive is isolated from a toner mother particle, especially, it piles up in the nip of a developing roller and a regulation blade, electrification with a developing roller and a regulation blade is checked, and there is a problem that enough charges will not be given to a toner in a development counter. If it is in application to a non-contact development method especially, since electrostatic force is made into the motive power of flight of a toner particle, even if lack of this electrification has a toner on a developing roller, it is not developed, but produces the phenomenon called so-called "fading" in which image concentration falls. If an external additive total amount is decreased in order to avoid the problem, the charge up will be carried out without a conductive particle's stopping being able to contact a silica particle easily, and being able to leak a charge, the development potential difference on a photo conductor will become as the result that it is easy to be buried with a little toner, and conflict that image concentration falls will arise.

[0008] The toner particle which becomes JP,2000-181130,A from the aluminum-oxide-2 oxidation silicon multiple oxide particle obtained by the hydrolyzing-in flame method is indicated, and it is indicated that the good fluidity of toner powder and stable charge behavior (quick charge holdout and a high charge are obtained, and it is a fixed charge after time amount progress) are obtained. This aluminum-oxide-2 oxidation silicon multiple oxide particle Since transfer of the charge within a particle is efficiently performed when it has almost middle resistance of a silicon dioxide particle and a conductive particle independently and at least an insulating part and a current carrying part are in a single particle Although there may be few the additions, stagnation of the external additive within a development counter can be controlled, and it is efficient, an electrification rise of a toner is controlled to homogeneity and image degradation by durability can be prevented if it is used as an external additive Although a fading phenomenon can be prevented to some extent when it considers as a negative electrification toner as an external additive using this multiple oxide particle and applies to a non-contact development method, there is a problem that electrification nature falls and the amount of forward electrification toners increases in initial electrification.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Without being in the negative electrification toner applied to a non-contact development method, and producing a fading phenomenon, after durability, electrification nature of this invention is fixed, and there is little fluctuation of image concentration, and it offers a technical problem the negative electrification toner which can control generating of a forward electrification toner, and its image formation equipment again the first stage.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The aluminum-oxide-2 oxidation silicon multiple oxide particle from which this external additive particle is obtained by the silicon dioxide particle and the hydrolyzing-in flame method while the negative electrification toner of this invention consists of a toner mother particle and an external additive particle In the negative electrification toner which becomes and is applied to a non-contact development method (Following and multiple oxide particle) from — Introduce this negative electrification toner into the plasma, and the emission spectrum is detected. While detecting the amount of components from luminescence reinforcement, luminescence timing [ whether the external additive particle synchronizes with a toner mother particle by whether it is coincidence, and ] Or are measured by the particle analyzer method for detecting whether it is isolated from the toner mother particle. The rate of isolation of the external additive particle containing the aluminum atom shown at a rate of the detection number of the aluminum atom in the external additive particle from which it was isolated in all the detection number of the aluminum atom in said external additive particle is characterized by 1.0-piece being several % or more.

[0011] Moreover, opposite arrangement of the image formation equipment of this invention is carried out in the state of non-contact at a latent image bearing body and this latent image bearing body. The developer which consists of toner layer specification-part material to the feed roller and this developing roller with which it is the developer which forms the latent image on latent-image support into a visible image, and this developer supplies a negative electrification toner to a developing roller and this developing roller, In the image formation equipment which consists of imprint material by which the visible image formed on said latent image bearing body is imprinted While said negative electrification toner consists of a toner mother particle and an external additive particle, this external additive particle consists of a silicon dioxide particle and an aluminum-oxide-2 oxidation silicon multiple oxide particle obtained by the hydrolyzing-in flame method. Introduce this negative electrification toner into the plasma, and the emission spectrum is detected. While detecting the amount of components from luminescence reinforcement, luminescence timing [ whether the external additive particle synchronizes with a toner mother particle by whether it is coincidence, and ] Or are measured by the particle analyzer method for detecting whether it is isolated from the toner mother particle. The rate of isolation of the external additive particle containing the aluminum atom shown at a rate of the detection number of the aluminum atom in the

external additive particle from which it was isolated in all the detection number of the aluminum atom in said external additive particle is characterized by being the negative 1.0-piece electrification toner which is several % or more.

[0012] In above negative electrification toner or image formation equipment, the rate of isolation of the external additive particle containing the silicon atom shown at a rate of the detection number of the silicon atom in the external additive particle from which it was isolated in all the detection number of the silicon atom in an external additive particle measured by the particle analyzer method is characterized by 15.0-piece being several % or less.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 shows an example of the non-contact development method in the image formation equipment of this invention. the inside of drawing 1 , and 1 — an organic photo conductor and 2 — a corona-electrical-charging machine and 3 — exposure and 4 — a cleaning blade and 5 — an imprint roller and 6 — in a feed roller and 7, imprint material and 10 show a developing roller and, as for a regulation blade and 8, L shows a development gap, as for a 1 component nonmagnetic toner and 9.

[0014] The negative electrification toner in this invention is a 1 component nonmagnetic toner, consists of a toner mother particle and an external additive particle, and makes at least the aluminum-oxide-2 oxidation silicon multiple oxide particle (henceforth, multiple oxide particle) and silicon dioxide (silica) particle which are obtained by the hydrolyzing-in flame method an external additive particle. In addition, it is in this invention, and as numerical range, in indicating it as 7-80nm, it omits the unit of the former in the case of being the same unit as 7nm - 80nm. Moreover, it is the same even if it is in the publication of the numerical range which used other units.

[0015] As a toner mother particle, any of the toner mother particle obtained by the grinding method and the polymerization method are sufficient. As a grinding method toner, a pigment is contained at least to a resin binder, after adding a release agent and an electric charge control agent and carrying out homogeneity mixing with a Henschel mixer by the case, melting and kneading of are done with a biaxial extruder, and classification processing is carried out through a coarse-grinding-pulverizing process after cooling.

[0016] As binder resin, the well-known resin for toners is usable. For example, polystyrene, A Polly alpha-methyl-styrene, chloro polystyrene, and styrene-chloro styrene copolymer, A styrene-propylene copolymer, a styrene-butadiene copolymer, a styrene-vinyl chloride copolymer, A styrene-vinyl acetate copolymer, a styrene-maleic-acid copolymer, a styrene-acrylic ester copolymer, A styrene-methacrylic ester copolymer, a styrene-acrylic ester-methacrylic ester copolymer, A styrene-alpha-Krol methyl-acrylate copolymer, a styrene-acrylonitrile-acrylic ester copolymer, The single polymer or copolymer which contains styrene or a styrene substitution product with styrene resin, such as a styrene-vinyl methyl ether copolymer, Polyester resin, an epoxy resin, an urethane conversion epoxy resin, a silicone conversion epoxy resin, Vinyl chloride resin, rosin denaturation maleic resin, FENIRU resin, polyethylene, Polypropylene, ionomer resin, polyurethane resin, silicone resin, ketone resin, an ethylene-ethyl acrylate copolymer, xylene resin, polyvinyl butyral resin, terpene resin, phenol resin, aliphatic series, or alicycle group hydrocarbon resin is independent — or it can be mixed and used. In especially this invention, styrene-acrylic ester system resin, styrene-methacrylic ester system resin, and polyester resin are desirable. If it is in this invention, the range whose glass transition temperature is 50-75 degrees C and whose flow softening temperature is 100-150 degrees C as binder resin is desirable.

[0017] As a coloring agent, the well-known coloring agent for toners is usable. For example, carbon black, lamp black, magnetite, black titanium oxide, Chrome yellow, ultramarine blue, the aniline bule, a copper phthalocyanine blue, Phthalocyanine Green, Hansa yellow G, rhodamine 6G, KARUKO oil blue, Quinacridone, Benzidine yellow, a rose bengal, the Malachite Green lake, Quinoline yellow, C. I. pigment red 48: 1, the C.I. pigment red 122, the C.I. pigment red 57:1, the C.I. pigment red 122, the C.I. pigment red 184, the C.I. pigment yellow 12, the C.I. pigment yellow 17, C. — independent in the color and pigment of I. pigment yellow 97, the C.I. pigment yellow 180, the C.I. solvent yellow 162, the C.I. pigment blue 5:1, and C.I. pigment blue 15:3 grade — or it can be mixed and used.

[0018] As a release agent, the well-known release agent for toners is usable. For example, paraffin wax, micro wax, a micro crystallin wax, a caddie lilac wax, carnauba wax, a rice wax, a montan wax, polyethylene wax, a polypropylene wax, oxidization mold polyethylene wax, an oxidation type polypropylene wax, etc. are mentioned. It is desirable to use polyethylene wax, a polypropylene wax, carnauba wax, ester wax, etc. especially.

[0019] As an electric charge regulator, the well-known electric charge regulator for toners is usable. For example, oil black, oil black BY, BONTORON S-22 (product made from ORIENT Chemical industry), BONTORON S-34 (product made from ORIENT Chemical industry), the salicylic-acid metal complex E-81, E-84 (product made from ORIENT Chemical industry), A thioindigo system pigment, the sulfonyl amine derivative of a copper phthalocyanine, The SUPIRON black TRH (product made from Hodogaya Chemical industry), a calyx allene system compound, An organic boron compound, a fluorine-containing quarternary-ammonium-salt system



compound, a monoazo metal complex, an aromatic series hydroxyl carboxylic-acid system metal complex, an aromatic series dicarboxylic acid system metal complex, polysaccharide, etc. are mentioned. The thing of colorlessness or white is desirable to color toners especially.

[0020] As a component ratio (weight) in the grinding method toner, a coloring agent is the one to 10 section preferably the 0.5 to 15 section to the binder resin 100 section, a release agent is the 2.5 to 8 section preferably the one to 10 section, and an electric charge control agent is the 0.5 to 5 section preferably the 0.1 to 7 section. Thus, as a grinding method toner obtained, 5 micrometers – 10 micrometers of mean particle diameter are 6 micrometers – 9 micrometers preferably.

[0021] If it is in the grinding method toner, when it aims at improvement in imprint effectiveness, for that purpose, if the comparatively round equipment which can be ground [ that it is spherical and ], for example, the turbo mill known as a mechanical grinder, (Kawasaki Heavy Industries, Ltd. make) is used, circularity is possible [ it is good to carry out conglomeration processing, and / it is a grinding process, and ] to 0.93. Or if hot blast conglomeration equipment sir fusing system SFS-3 mold (product made from Japanese Pneumatic Industry) of marketing of the ground toner is used, circularity is possible to 1.00.

[0022] Moreover, as a polymerization method toner, there is a toner obtained by the suspension-polymerization method and the emulsion-polymerization method. It sets by the suspension-polymerization method, and a polymerization can be added and carried out, stirring a polymerization nature monomer, a color pigment, a release agent, and the monomer constituent that dissolves or distributed further the mixture which added a color, a polymerization initiator, a cross linking agent, an electric charge control agent, and other additives in the aqueous phase containing a suspension stabilizer (a water soluble polymer, difficulty water solubility mineral matter), it can corn, and the coloring polymerization toner mother particle which has a desired grain size can be formed.

[0023] In an emulsion-polymerization method, a polymerization initiator, an emulsifier (surfactant), etc. can be further distributed underwater with a monomer and a release agent, a polymerization can be performed, and the coloring toner particle which has a desired grain size can be formed by subsequently adding a coloring agent, an electric charge control agent, a flocculant (electrolyte), etc. in a condensation process.

[0024] In the ingredient used for polymerization method toner production, the same ingredient as the above-mentioned grinding toner can be used about a coloring agent, a release agent, an electric charge control agent, and a fluid amelioration agent.

[0025] As a polymerization nature monomer (monomer), a well-known vinyl system monomer is usable. For example, styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, Alpha methyl styrene, p-methoxy styrene, p-ethyl styrene, Vinyltoluene, 2, 4-dimethyl styrene, p-n-butyl styrene, p-phenyl styrene, p-KURORU styrene, a divinylbenzene, a methyl acrylate, An ethyl acrylate, acrylic-acid propyl, acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, Acrylic-acid n-octyl, acrylic-acid dodecyl, acrylic-acid hydroxyethyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid phenyl, acrylic-acid stearyl, Acrylic-acid 2-KURORU ethyl, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Methacrylic-acid propyl, n-butyl methacrylate, methacrylic-acid isobutyl, N-octyl methacrylate, methacrylic-acid dodecyl, methacrylic-acid hydroxyethyl, 2-ethylhexyl methacrylate, stearyl methacrylate, methacrylic-acid phenyl, An acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, a fumaric acid, a cinnamic acid, ethylene glycol, Propylene glycol, a maleic anhydride, phthalic anhydride, ethylene, A propylene, a butylene, an isobutylene, a vinyl chloride, a vinylidene chloride, Vinyl bromide and vinyl fluoride, vinyl acetate, propylene acid vinyl, acrylonitrile, methacrylic nitril, vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, a vinyl ketone, a vinyl hexyl ketone, vinyl naphthalene, etc. are mentioned. In addition, since 2, 2, and 2-trifluoroethyl acrylate, 2, 2 and 3, 3-tetrafluoropropylacrylate, vinylidene fluoride, 3 fluoride ethylene, tetrafluoroethylene, a trifluoro propylene, etc. have the fluorine atom effective in negative electric charge control as a fluorine content monomer, it can be used.

[0026] A thing well-known as an emulsifier (surfactant) is usable. For example, a dodecylbenzene sodium sulfate, sodium tetradecyl sulfate, A pentadecyl sodium sulfate, an octyl sodium sulfate, sodium oleate, Lauric-acid sodium, a stearin acid potassium, oleic acid calcium, Dodecyl ammoniumchloride, a dodecyl ammonium star's picture, A dodecyl trimethylammonium star's picture, dodecyl pyridinium chloride, There are a hexadecyl trimethylammonium star's picture, the dodecyl polyoxyethylene ether, the hexadecyl polyoxyethylene ether, the lauryl polyoxyethylene ether, the sorbitan MONOOREATO polyoxyethylene ether, etc.

[0027] As a polymerization initiator, a well-known thing is usable. For example, there is – azobis cyano valeric-acid, t-butyl hydroperoxide, benzoyl-peroxide, and potassium persulfate, sodium persulfate, ammonium persulfate, hydrogen-peroxide, 4, and 4 '2, 2'-azobisisobutyronitril etc.

[0028] As a flocculant (electrolyte), a well-known thing is usable. For example, a sodium chloride, potassium chloride, a lithium chloride, a magnesium chloride, a calcium chloride, a sodium sulfate, potassium sulfate, lithium sulfate, magnesium sulfate, a calcium sulfate, a zinc sulfate, an aluminum sulfate, an iron sulfate, etc. are mentioned.

[0029] Being able to change circularity freely as a method of adjusting the circularity of a polymerization method toner, because an emulsion-polymerization method controls temperature and time amount by the condensation process of a secondary particle, the range is 0.94-1.00. Moreover, by the suspension-polymerization method, since the toner of a real ball is possible, circularity serves as the range of 0.98-1.00. Moreover, it becomes possible by carrying out heating deformation above Tg temperature of a toner, in order to adjust circularity to adjust circularity freely to 0.94-0.98.

[0030] A polymerization method toner can be made also except the above-mentioned approach by the distributed polymerization method, for example, can be produced by the approach of a publication to JP,63-304002,A. In this case, since a configuration serves as a form near a real ball, in order to control a configuration, it can pressurize above Tg temperature of a toner and can be made a desired toner configuration.

[0031] Thus, 4-9 micrometers of mean particle diameter of the polymerization method toner obtained are 4.5-8 micrometers preferably.

[0032] As a toner in this invention, when aiming at improvement in imprint effectiveness in the case of which [ of the grinding method and a polymerization method ], circularity (balling-up multiplier) is good to carry out to 0.91 or more, and is 0.95 or more desirably. Circularity 0.97 is good to use brush cleaning together more than by it by the cleaning blade. Imprint effectiveness can be raised when circularity (balling-up multiplier) is 0.91 or more.

[0033] If it is in this invention as an external additive particle for the purpose of stabilization of the electrification property in a toner, and fluid amelioration, the mixed stock of a multiple oxide particle and a silica particle is used at least as an external additive particle.

[0034] A multiple oxide particle is produced by the process of the silicon-aluminum mixed oxide impalpable powder indicated by the patent No. 2533067 official report, and consists of the following making process.

(1) Evaporate a silicon halogenide and an aluminum halogenide and carry out [ carrier gas ] homogeneity mixing of each steam with air, oxygen, and hydrogen in a mixing unit.

(2) Subsequently, supply the obtained mixed steam to a burner, make it react in a flame by the combustion chamber, and cool the gas and the solid-state which were obtained in a heat exchange unit.

(3) Gas is separated from a solid-state, heat treatment using the damp air removes the halogenide residue adhering to a product, and a multiple oxide particle is obtained.

[0035] aluminum 2O3 in a multiple oxide particle SiO2 A presentation ratio is suitably adjusted by reaction conditions, such as the amount of supply of a silicon halogenide and an aluminum halogenide, the hydrogen amount of supply, and the amount of air supply.

[0036] A multiple oxide particle is amorphous structure, it is the phase particle-ized all over the inside of a flame, and the specific surface area by the BET adsorption method is [ it has sufficient microparticulate nature, 7-80nm of mean particle diameter of a primary particle is 10-40nm especially and ] 20-200m2 / g. Moreover, aluminum 2O3 in a multiple oxide particle SiO2 A weight ratio is aluminum 2O3. A content is 60 % of the weight - 70 % of the weight and SiO2. A content is 30 % of the weight - 40% of the weight of the range.

[0037] Moreover, especially as a silica particle, 1-500nm of mean particle diameter of a primary particle is 5-200nm, and the thing of 10-300m2 / g is used for the specific surface area by the BET adsorption method.

[0038] External additive particles, such as a multiple oxide particle and a silica particle It is desirable to use it by the silane coupling agent, the titanium coupling agent, the higher fatty acid, silicone oil, etc., carrying out hydrophobing processing. For example, a dimethyl dichloro silane, octyl trimethoxysilane, hexamethyldisilazane, Silicone oil, octyl-trichlorosilan, DESHIRU-trichlorosilan, Nonyl-trichlorosilan, (4-iso-propyl phenyl)-trichlorosilan, (4-t-buthylphenyl)-trichlorosilan, a dipentyl-dichloro silane, A dihexyl-dichloro silane, a dioctyl-dichloro silane, a dinonyl-dichloro silane, A JIDESHIRU-dichloro silane, a didodecyl-dichloro silane, a (4-t-buthylphenyl)-octyl-dichloro silane, A JIDESHIRU-dichloro silane, a JINONENIRU-dichloro silane, a G 2-ethylhexyl-dichloro silane, G 3, a 3-dimethyl pentyl-dichloro silane, a trihexyl-KURORU silane, A trioctyl-KURORU silane, a tridecyl-KURORU silane, a dioctyl-methyl-KURORU silane, an octyl-dimethyl-KURORU silane, a (4-iso-propyl phenyl)-diethyl-KURORU silane, etc. are illustrated.

[0039] Although the concomitant use rate of a silica particle to a multiple oxide particle is good to make a silica particle into the 3 weight sections - 5000 weight section to the multiple oxide particle 100 weight section, even if the addition rate of a multiple oxide particle and a silica particle is the same so that contrast with the example 3 of a comparison mentioned later may explain, it may not do the effectiveness in this invention so according to the adhesion condition of a multiple oxide particle or a silica particle over a toner mother particle.

[0040] A multiple oxide particle is a silica particle and aluminum 2O3. It has the almost middle volume resistivity of a particle as a single particle, it is in a single particle, and is SiO2. Insulation and aluminum 2O3 to depend Since it has both the conductive parts to depend Although transfer of the charge within a single particle is performed efficiently, it has the function in which an electrification rise of a toner is controlled efficiently and a fading phenomenon can be prevented if it is used as an external additive particle The multiple oxide particle of



this invention is what should add the silica particle further to the multiple oxide particle as an external additive. By considering as the condition of having separated the multiple oxide particle which has an electric charge adjustment function to a toner mother particle from the toner mother particle, it finds out that electric charge adjustment of a toner mother particle can be performed as it is easy.

[0041] Moreover, the silica particle which functions as an electrification hold-back agent to a toner mother particle finds out that it can do with the image concentration which could do electrification nature by the silica particle by the electric charge adjustment function by the multiple oxide particle as it is fixed, and was stabilized, and the amount of forward electrification toners can be stopped low by stopping the rate of isolation low.

[0042] The adhesion rate and isolation rate of an external additive particle to a toner mother particle are specified by the particle analyzer method. The particle analyzer method as an approach of analyzing the adhesion condition of an external additive particle over a toner mother particle {Society of Electrophotography of Japan annual meeting (95 totals), "Japan Hardcopy '97" collected works, "toner analysis by the new externally adding evaluation approach-particle analyzer -", It is indicated by Toshiyuki Suzuki, Hisao Takahara, the Society of Electrophotography of Japan sponsorship, July 9, 1997 - this 11 day], and the product "PT1000" made from YOKOGAWA can be used as a particle analyzer.

[0043] The window displayed by the product "PT1000" made from YOKOGAWA explains the particle analyzer method. If it is in this invention, the external additive particle to which a toner particle turns into a toner mother particle which uses a carbon atom as main elements from a multiple oxide particle and a silica particle is added. Such a toner particle is introduced into the plasma and excitation and the luminescence reinforcement corresponding to the emission spectrum (frequency) peculiar to each element and the amount of elements when light was made to emit are obtained. Then, the carbon atomic weight in a toner mother particle, the aluminum atomic weight in an external additive particle, and silica atomic weight are measured by measuring the frequency and reinforcement of luminescence, respectively. that time — a toner mother particle and an external additive particle — adhering — the time of one — luminescence — both — since it is detected to the same timing, it synchronizes (namely, synchronous toner) — \*\* — the time of saying and the toner mother particle and the external additive particle having separated — luminescence — \*\*\*\*\* — asynchronous, since it is detected to timing — \*\* (namely, an asynchronous toner mother particle, an asynchronous external additive particle) — it says.

[0044] And the toner mother particle weight in a synchronous toner is shown by the particle diameter which converted into the real ball particle the carbon atomic weight which is a main element, and is expressed as an "equivalent grain size" of a toner mother particle. Moreover, the amount of external additive particles in a synchronous toner is expressed with the particle diameter which converted the total quantity of the aluminum atom adhering to a toner mother particle, or a silica atom into the real ball particle, and is expressed as an "equivalent grain size" of an external additive particle. The equivalent grain size of a carbon atom, an aluminum atom, and each silicon atom is called for as a cube root electrical potential difference of the signal strength (it is proportional to mass) of the emission spectrum measured (refer to JP,12-474425,A).

[0045] Drawing 3 is drawing for explaining the synchronous distribution shown with the relation between the cube root electrical potential difference (an equivalent grain size, axis of abscissa) by the carbon atom obtained by every toner particle (base material), and the cube root electrical potential difference (an equivalent grain size, axis of ordinate) by the external additive particle (add-in material). In a synchronous distribution map, the distribution which an axis of abscissa (x axis) and an axis of ordinate (y-axis) are displayed in 0-10 (V) as a cube root electrical potential difference, and is displayed on an axis of abscissa (x axis) displays the data of an isolation toner mother particle group, and displays the data of an isolation external additive particle group on an axis of ordinate (y-axis). Moreover, the display of each data which has both an axis-of-abscissa (x axis) component and an axis-of-ordinate (y-axis) component is data of a toner particle group with which the toner mother particle and the external additive particle synchronized. Moreover, in order to perform measurement of a bag round and to lose the effect of a noise cut level, selection Rhine is set up, the inclination of the toner particle group in selected data which synchronized is calculated by the least square method, and the approximation straight line shown in drawing is displayed in the straight line passing through the zero of a synchronous distribution map.

[0046] A synchronous distribution map is shown in drawing 2 (a) and (b) about the toner obtained in the example 1. If it is in synchronous distribution of a toner mother particle and an external additive particle, although curve-like correlation is generally shown, as shown in drawing 2 (a) and (b), an approximation straight line is employable. Although the inclination (theta) from the X-axis of the approximation straight line displayed on these synchronous distribution windows is displayed as an equivalent grain size ratio calculated from each atomic ratio in the external additive particle to a toner mother particle The approximation slope of a line {theta (aluminum)} which approximated distribution of the cube root electrical potential difference by the aluminum atom in the



external additive particle to the cube root electrical potential difference by the carbon atom obtained for every toner particle with the least square method as an index in the condition that the toner mother particle and the multiple oxide particle synchronized is adopted. as an approximation slope of a line — 0.1 to 0.5 — it is 0.25–0.35 preferably. moreover — as the approximation slope of a line  $\{\theta(\text{Si})\}$  which approximated distribution of the cube root electrical potential difference by the silica atom in the external additive particle to the cube root electrical potential difference by the carbon atom obtained for every toner particle with the least square method — 0.3–1.5 — it is 0.5–1.2 preferably.

[0047] The rate of isolation of the external additive particle in a toner particle on the other hand is a formula (the number of detection of isolation add-in material) / (the total number of detection of add-in material) x100 (%).

although it is alike and is calculated more, in the product "PT1000" made from YOKOGAWA, it displays as a rate table window of isolation — having — a formula (add-in-material asynchronous count) / (add-in-material asynchronous count + synchronous count) x100 (%)

It is alike and is calculated more, and the rate of isolation of the external additive particle which consists of a multiple oxide particle in a dry type toner is computed as a relative value, and is displayed.

[0048] The rate table window of isolation indicated to Table 1 of the example 1 mentioned later is made into an example, and an analysis result is explained. The rate table window of isolation uses the carbon atom in a toner mother particle as a criteria element (front Naka O), and while each synchronous count of the aluminum which synchronized with the toner mother particle, or silicon, the asynchronous count in add-in material, and the asynchronous count of a toner mother particle are displayed, the rate of number isolation (%) is displayed for every element.

[0049] If it is in this invention, the rate of isolation of the external additive particle which paid its attention to the aluminum element is good to consider as several 1.4% or more preferably several 1.0% or more, and the rate of isolation is about several 1.8% at the maximum. Moreover, although the rate of isolation of the external additive particle which paid its attention to the silica element of considering as several 10.0% or less is preferably good several 15.0% or less, as for the rate of isolation, min is also about several 5.0%.

[0050] the external additive particle which is in this invention and paid its attention to the aluminum element — that is The rate of isolation of a multiple oxide particle the reason which the rate of isolation of the external additive particle which paid its attention to the silica element specifies as several 15.0% or less several 1.0% or more It is better to have synchronized namely, adhered with the toner mother particle, since a silicon dioxide particle is excellent in charge holdout. Moreover, since it excels in the charge transfer nature within the particle, from a toner mother particle, a multiple oxide particle is made to exist in the condition of having separated, and is based on an idea that it has the function of the charge adjustment which is contacted to a toner particle and controls fault electrification of a toner particle. Though the multiple oxide particle is isolated from the toner mother particle, since it excels in transfer of the charge within the particle, there are few problems as compared with the alumina particle usually added. Moreover, charge holdout falls as a toner particle that the rate of isolation of the external additive particle which paid its attention to the silica element is several 15% or more.

[0051] Moreover, since it cannot fully demonstrate the charge adjustment function of a multiple oxide particle when synchronizing with a toner mother particle, 1.0–piece several % or less, i.e., almost all the multiple oxide particle, the rate of isolation of the external additive particle which paid its attention to the aluminum element, i.e., a multiple oxide particle, is after durability, and there is a problem that the amount of electrifications rises and the amount of forward electrification toners increases, it is not desirable.

[0052] Moreover, as long as the relation of the rate of isolation mentioned above is filled, the mean particle diameter of a primary particle may add preferably 1–500nm of 5–200nm external additive particles, for example by each particle of titanate-acid metal salts, such as a titanium dioxide, magnesium fluoride, silicon carbide, boron carbide, titanium carbide, zirconium carbide, boron nitride, titanium nitride, zirconium nitride, magnetite, molybdenum disulfide, aluminum stearate, magnesium stearate, zinc stearate, calcium stearate, and strontium titanate, and a silicon metal salt.

[0053] Although it supplies to well-known mixers, such as a Henschel mixer, a V type blender, a reversal mixer, a high speed mixer, a SAIKURO (trademark) mix, and an axial mixer, and is mixed on proper mixed conditions, if external additive particles, such as a toner mother particle and a multiple oxide particle, are in the toner of this invention, after they mix a toner mother particle, and a silicon dioxide particle and other external additive particles mentioned above if needed on strong mixed conditions, they are good to mix a multiple oxide particle on loose mixed conditions. Thereby, the rate of isolation from toner mother particles, such as a silicon dioxide particle, can be lessened, and the rate of isolation from the toner mother particle of a multiple oxide particle can be enlarged. Moreover, the extent can be checked by analyzing the relation of the rate of isolation mentioned above by the product "PT1000" made from YOKOGAWA.

[0054] In addition, in this invention, the volume mean diameter in a toner mother particle adopts what is measured by the coal tar method (the "coal tar multi-sizer III" by the coal tar company), and circularity is measured by the product "FPIA2100" made from cis-MEKKUSU, and a mean diameter [in / external additive particles, such as a multiple oxide particle, ] is a value measured with an electron microscopic method.

[0055] Next, drawing 1 explains the image formation equipment which consists of a non-contact development method of this invention. The organic photo conductor 1 is the photo conductor drum which rotates by surface velocity 60 – 300 mm/s for the diameter of 24–86mm, and after negative electrification of the front face is carried out with the corona-electrical-charging vessel 2 at homogeneity, an electrostatic latent image is formed by performing exposure 3 according to the information which should be recorded. As an organic photo conductor, an organic monolayer mold or an organic laminating mold may be used, and the laminating of a charge generating layer and the charge transportation layer is carried out one by one through an under-coating layer on a conductive base material as an organic laminating mold photo conductor. As a conductive base material, a well-known conductive base material is usable, for example, the shape of what shows the conductivity below the volume resistivity of 10<sup>10</sup>ohms and cm, for example, the thing which gave conductivity for aluminum with vacuum evaporation or a conductive paint on tubing which processed cutting etc. into the aluminium alloy, or a polyethylene terephthalate film, tubular [ which come to form conductive polyimide resin ], and a belt, tabular, a sheet-like base material, etc. are illustrated. As other examples, the metal belt which made seamless nickel electrocasting tubing, stainless steel tubing, etc. can also be used suitably.

[0056] An under-coating layer well-known as an under-coating layer prepared on a conductive base material is usable. For example, an under-coating layer raises an adhesive property, and prevents moire, and the coating nature of the upper charge generating layer is prepared for the purpose of reducing the rest potential at the time of amelioration and exposure. As for the resin used for an under-coating layer, it is desirable that it is high resin of solubility-proof to the solvent used for a sensitization layer on the relation which carries out coating of the sensitization layer on it. use — as meltable resin, it is alcoholic fusibility resin, such as water soluble resin, such as polyvinyl alcohol, casein, and sodium polyacrylate, vinyl acetate, copolyamide, and methoxymethyl-ized nylon, polyurethane, melamine resin, an epoxy resin, etc., and can be used in independent or two or more sorts of combination. Moreover, these resin may be made to contain metallic oxides, such as a titanium dioxide and a zinc oxide.

[0057] As a charge generating pigment in a charge generating layer, a well-known ingredient is usable. For example, phthalocyanine pigment, such as a metal phthalocyanine and a non-metal phthalocyanine, An AZURENIUM salt pigment, a square rucksack acid methine pigment, the azo pigment that has a carbazole frame, The azo pigment which has a triphenylamine frame, the azo pigment which has a diphenylamine frame, The azo pigment which has a dibenzo thiophene frame, the azo pigment which has a fluorene frame, The azo pigment which has an OKISA diazole frame, the azo pigment which has a bis-stilbene frame, The azo pigment which has a JISUCHIRIRUOKISA diazole frame, the azo pigment which has a JISUCHIRIRU carbazole frame, A perylene system pigment, an anthraquinone system or a polycyclic quinone system pigment, a quinone imine system pigment, diphenylmethane and a triphenylmethane color system pigment, a benzoquinone and a naphthoquinone system pigment, cyanine and an azomethine system pigment, and indigo — the id — a system pigment, a bis-benzimidazole system pigment, etc. are mentioned. These charge generating pigments can be used in independent or two or more sorts of combination.

[0058] As binder resin in a charge generating layer, polyvinyl butyral resin, partial acetalization polyvinyl butyral resin, polyarylate resin, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, etc. can be mentioned. The percentage (weight ratio) of binder resin and said charge generating matter is used in the range of the ten to 1000 section to the binder resin 100 section.

[0059] An ingredient well-known as charge transportation matter which constitutes a charge transportation layer is usable, and there are electronic transportation matter and electron hole transportation matter. as the electronic transportation matter — KURORU anil [ for example, ], tetracyanoethylene, tetracyano quinodimethan, 2 and 4, and 7-trinitro-9-full — me — non, electronic receptiveness matter, such as the Para diphenoquinone derivative, a benzoquinone derivative, and a naphthoquinone derivative, is mentioned. These electronic transportation matter can be used in independent or two or more sorts of combination.

[0060] As electron hole transportation matter, the derivative of an oxazole compound, an OKISA diazole compound, an imidazole compound, a triphenylamine compound, a pyrazoline compound, a hydrazone compound, a stilbene compound, a phenazine compound, a benzofuran compound, a butadiene compound, benzidine compounds, and these compounds is mentioned. These electron-donative matter can be used in independent or two or more sorts of combination.

[0061] In a charge transportation layer, an antioxidant, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, etc. can also be contained for degradation prevention of these matter.



[0062] As binder resin in a charge transportation layer, although polyester, a polycarbonate, polysulfone, polyarylate, a polyvinyl butyral, polymethylmethacrylate, polyvinyl chloride resin, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, silicone resin, etc. can be used, a polycarbonate is desirable in respect of compatibility with the charge transportation matter, film reinforcement, solubility, and the stability as a coating. The percentage (weight ratio) of binder resin and the charge transportation matter is used in the range of the 25 to 300 section to the binder resin 100 section.

[0063] Although it is good to use coating liquid and a solvent changes with classes of binder resin in order to form a charge generating layer and a charge transportation layer For example, alcohols, such as a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, Ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, and a cyclohexanone, N,N-dimethylformamide, Amides, such as N,N-dimethylacetamide, a tetrahydrofuran, Ether, such as dioxane and ethylene glycol monomethyl ether, Aromatic series, such as aliphatic series halogenated hydrocarbon, such as ester, such as methyl acetate and ethyl acetate, chloroform, a methylene chloride, dichloro ethylene, a carbon tetrachloride, and trichloroethylene, or benzene, toluene, a xylene, and mono-chlorobenzene, can be used. Moreover, it is good for distribution of a charge generating pigment to perform distribution and mixing using mechanical approaches, such as a sand mill, a ball mill, attritor, and a planet type mill.

[0064] As a coating method of an under-coating layer, a charge generating layer, and a charge transportation layer, approaches, such as a dip coating method, a ring coating method, a spray coating method, a wire bar coating method, spin coating, a blade coating method, a roller coating method, and the air-knife-coating method, are used. Moreover, as for the desiccation after coating, it is desirable after ordinary temperature desiccation to carry out stoving for 120 minutes from 30 at the temperature of 30-200 degrees C. the thickness after these desiccation — a charge generating layer — the range of 0.05-10 micrometers — it is 0.1-3 micrometers preferably. moreover — a charge transportation layer — the range of 5-50 micrometers — it is 10-40 micrometers preferably.

[0065] Moreover, a monolayer organic photo conductor layer is produced by carrying out spreading formation of the monolayer organic sensitization layer which consists of a charge generating agent, a charge transportation agent, a sensitizer, etc. a binder, a solvent, etc. through the same under-coating layer on the conductive base material explained in the organic laminating mold photo conductor mentioned above. About an organic negative electrification monolayer mold photo conductor, it is good to produce, for example according to JP,2000-19746,A.

[0066] As a charge generating agent in a monolayer organic sensitization layer, phthalocyanine pigment, azo pigment, a quinone system pigment, a perylene system pigment, a kino SHIATON system pigment, an indigo system pigment, a bis-benzimidazole system pigment, and the Quinacridone system pigment are mentioned, and they are phthalocyanine pigment and azo pigment preferably. The Para diphenoquinone derivative and naphthoquinone derivative which organic electron hole transportation compounds, such as a hydrazone system, a stilbene system, a phenylamine system, an arylamine system, a diphenyl butadiene system, and an oxazole system, are illustrated as a charge transportation agent, and are various kinds of electronic suction nature organic compounds as a sensitizer, and are known also as an electronic transportation agent, chloranil, etc. are illustrated. As a binder, thermoplastics, such as polycarbonate resin, polyarylate resin, and polyester resin, is illustrated. the presentation ratio of each component — 40 - 75 % of the weight of binders, and a charge generating agent — 0.5 - 20 % of the weight, and a charge transportation agent — 10 - 50 % of the weight, and 0.5 - 30 % of the weight of sensitizers — it is — desirable — 45 - 65 % of the weight of binders, and a charge generating agent — 1 - 20 % of the weight, and a charge transportation agent — it is 2 - 25 % of the weight of sensitizers 20 to 40% of the weight. As a solvent, to an under-coating layer, the solvent which does not have solubility is desirable and toluene, a methyl ethyl ketone, a tetrahydrofuran, etc. are illustrated.

[0067] Grinding / distribution mixing is carried out with stirring equipments, such as a homomixer, a ball mill, a sand mill, attritor, and a paint conditioner, and let each component be coating liquid. On an under-coating layer, a DIP coat, a ring coat, a spray coat, etc. apply and dry by 20-35 micrometers preferably 15-40 micrometers of thickness after desiccation, and let coating liquid be a monolayer organic photo conductor layer.

[0068] The developer which consists of a developing roller 10 is a 1 component developer, and develops and forms the latent image in an organic photo conductor into a visible image by supplying the 1 component nonmagnetic toner 8 on an organic photo conductor. The 1 component nonmagnetic toner 8 is contained by the developer, and a toner is supplied to a developing roller like illustration by the feed roller 6 which rotates counterclockwise. Like illustration, a developing roller 10 rotates counterclockwise, where the toner 8 conveyed by the feed roller 6 is adsorbed on the front face, it is conveyed in the contact section with an organic photo conductor, and it forms the electrostatic latent image on the organic photo conductor 1 into a visible image.

[0069] A developing roller 10 is the volume-resistivity value  $10^4$ - $10^8$  which is 16-24mm in diameter, and becomes a metal pipe from NBR, SBR, EPDM, polyurethane rubber, silicone rubber, etc. at plating, the roller



which carried out blasting processing, or a medial-axis peripheral surface. The 40–70 degrees (ASUKA A degree of hardness) conductive elastic body layer was formed for omega-cm and a degree of hardness, and development bias voltage is impressed through the shaft and medial axis of this pipe.

[0070] As a feed roller 6, it is the volume-resistivity value 104–109 which becomes the medial-axis peripheral surface of a metal rod with a diameter of 16–24mm from polyurethane rubber, silicone rubber, NBR rubber, EPDM rubber, etc., for example. Electrical-potential-difference impression of omega-cm and the degree of hardness is carried out so that the 10–70 degrees (ASUKA C degree of hardness) conductive elastic body layer might be formed and may serve as a developing roller and same electric potential through the shaft and medial axis of this pipe.

[0071] Although what the rubber chip stuck on SUS, phosphor bronze, the rubber plate, and the metallic thin plate as a regulation blade 7 is used It is pressed by the linear pressure 25 – 50 gf/cm using the repulsive force as energization means, such as a spring which is not illustrated to a developing roller, or an elastic body. It is good to make [ 10–30-micrometer ] preferably 1.2–3 layers of toner thickness on a developing roller into 1.5–2.5 layers as a laminating gestalt of 13–25 micrometers and a toner particle.

[0072] Next, the image formation equipment of this invention is made into a non-contact development method, and makes a developing roller 10 and the organic photo conductor 3 counter through the development gap L, as shown in drawing 1 . It is good to be referred to as 100–350 micrometers as a development gap, and although not illustrated, as development bias of direct current voltage (DC), it is –100—500V, and it is good to superimpose alternating voltage (AC) and to consider as the frequency of 1.5–3.5kHz, and the peak-peak voltage 1000–1800V. moreover, the organic photo conductor which rotates clockwise as a peripheral speed of the developing roller which rotates counterclockwise — receiving — 1.0–2.5 — it is good to consider as the peripheral-speed ratio of 1.2–2.2 preferably.

[0073] moreover, the developing roller which similarly rotates counterclockwise as a peripheral speed of the feed roller which rotates counterclockwise — receiving — 0.5 to 0.8 — it is good to consider as the peripheral-speed ratio of 0.6–0.7 preferably, and 200 – 1500 gf/cm and nip are good as push \*\*\*\*\* to the developing roller of a feed roller to consider as width of face of 1–9mm.

[0074] By a developing roller's 10 rotating counterclockwise like illustration, and superimposing and impressing alternating voltage to direct current voltage in the opposite section of an organic photo conductor and a developing roller, although a toner 8 is conveyed in the opposite section with an organic photo conductor where the toner 8 conveyed by the feed roller 6 is adsorbed on the front face, a toner 8 vibrates between a developing-roller front face and an organic photo conductor front face, and the latent image in an organic photo conductor front face is developed.

[0075] By sending the imprint material 9, such as paper, between the organic photo conductor 1 and the imprint roller 5, and impressing an electrical potential difference to an imprint roller, the visible image on an organic photo conductor is imprinted on imprint material, and a toner image is formed on imprint material. The toner which remains on an organic photo conductor is cleaned by the cleaning blade 4, the electrostatic charge on a photo conductor is eliminated with an elimination lamp, and a reuse is presented with an organic photo conductor.

[0076] The imprint roller 5 has the structure which carried out the laminating to the circumferential front face of a metal shaft with a diameter of 10–20mm in the order of an elastic layer, a conductive layer, and a resistance surface layer. a resistance surface layer can use the resistance sheet excellent in the flexibility which made rubber, such as resin, such as a fluororesin and a polyvinyl butyral, and polyurethane, distribute conductive particles, such as conductive carbon, and a front face is smooth — desirable — the volume-resistivity value of 107–1011ohms, and cm — it is the thing of 108 – 1010 ohm-cm preferably, and thickness is 0.02–2mm.

[0077] It is good to be chosen out of the conductive resin which made polyester resin etc. distribute conductive particles, such as conductive carbon, a metal sheet, and electroconductive glue as a conductive layer, and a volume-resistivity value is 105. It is as follows [ omega-cm ].

[0078] In case an imprint roller carries out a pressure welding to an organic photo conductor and is used for it, an elastic layer deforms flexibly at the time of the pressure welding, needs to return to the original form by whether you are Sumiya at the time of pressure-welding disconnection, and is formed using elastic bodies, such as foamed rubber sponge. It is good for continuation foaming (copy bubble) structure and closed cell structure to be, and to shift and to consider as the thing of the rubber degrees of hardness (ASUKA C degree of hardness) 30–80 as foaming structure, and thickness is 1–5mm.

[0079] Thus, it is good to make 20 – 40 gf/cm and nip into width of face of 1–8mm as push \*\*\*\*\* to an organic photo conductor with an imprint roller by the elastic deformation of the imprint roller 5 produced, although an organic photo conductor and a transfer medium can be stuck by broad nip width of face. Moreover, the electrification electrical potential difference of a toner of impressing the imprint electrical potential difference of

+200—+600V of reversed polarity is good for an imprint roller.

[0080] If it is in the negative electrification toner in this invention, since an electrification charge is made by using a multiple oxide particle as an external additive particle with what was uniform and was stabilized, there is also little electrostatic condensation and it can prolong a development counter life sharply.

[0081] Moreover, if a photo conductor is combined as a development counter by the toner (developer) of four colors which consist of Yellow Y, Cyanogen C, Magentas M, and blacks K the development process shown by drawing 1 , it will become equipment which can form a full color image.

[0082] in addition, imprint material, such as paper once are good also as middle transfer media, such as an imprint drum or an imprint belt, and imprinting the visible image on an organic photo conductor to middle transfer media, such as an imprint drum or an imprint belt, in this case as imprint material (transfer medium), — a package — or it re-prints, respectively. When using a transfer medium as an imprint drum or an imprint belt, it is good to impress the electrical potential difference of +250—+600V to the conductive layer as a primary imprint electrical potential difference, and to impress the electrical potential difference of +400—+2800V as a secondary imprint electrical potential difference on the occasion of the secondary imprint to imprint material, such as paper.

[0083]

[Example] Hereafter, this invention is further explained to a detail using an example. First, an external additive particle is shown.

(Manufacture of a mixed oxide particle) Drawing 4 is burner equipment for manufacturing a multiple oxide particle. For a duplex jacketed pipe and 3, as for inside tubing and 5, annular diaphragm and 4 are [ one in drawing / a combustion chamber and 2 / outside tubing and 6 ] water-cooled \*\*\*\*. The duplex jacketed pipe 2 is made to project by the combustion chamber 1. 1.4Nm<sup>3</sup> of hydrogen from the inside tubing 4 of the duplex jacketed pipe 2 / h, The 200-degree C heat mixing steam mixed at a rate of 5.5Nm<sup>3</sup> of air / h, and gas SiCl<sub>4</sub> 1.30 kg/h evaporated beforehand is introduced. Subsequently Gas AlCl<sub>3</sub> which evaporated this heat mixing steam at 300 degrees C beforehand While addition supply is carried out at a rate of 2.34 kg/h and introduced into a flue, 12Nm<sup>3</sup> of air / h is supplied additionally, and it is burned. Under the present circumstances, air is introduced into a combustion chamber and air is additionally introduced from the annular diaphragm 3. In a flame, the rapid reaction of the water and the chloride to generate arises and a multiple oxide particle is formed. A part for the hydrochloric acid which the powder produced after flue passage was separated using the filter or the cyclone, and adhered to powder is removed. The presentations of the multiple oxide particle obtained are aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 65 % of the weight and SiO<sub>2</sub> 35 % of the weight, and the mean particle diameter of a primary particle is 14nm, 74m<sup>2</sup> of BET specific surface areas / g, and volume-resistivity 10<sup>12</sup> ohm-cm. Moreover, non-dense water treatment of the multiple oxide particle was carried out by dimethyldichlorosilane.

[0084] (Silicon dioxide particle) Non-dense water treatment of the silicon dioxide particle (100m<sup>2</sup> of BET specific surface areas / g, 13nm of mean diameters of a primary particle) was carried out by hexamethyldisilazane.

[0085] (Titanium-dioxide particle) The titanium-dioxide particle (a rutile-anatase mold, 135m<sup>2</sup> of BET specific surface areas / g, mean particle diameter of 25nm of a primary particle) was used.

[0086] (Example 1) a part with the polyvalent metal compound of the polycondensation polyester of aromatic series dicarboxylic acid and alkylene etherification bisphenol A — the 50:50 (weight ratio) mixture (Sanyo Chemical Industries, Ltd. make) 100 weight section of a bridge formation object — The melting point as the copper-phthalocyanine-blue 5 weight section of a cyanogen pigment, and a release agent 152 degrees C, After Mw carried out homogeneity mixing of the polypropylene 3 weight section of 4000, and the salicylic-acid metal complex E-81(product made from ORIENT Chemical industry) 4 weight section as an electric charge control agent using the Henschel mixer, it kneaded and cooled with the 2 shaft extruder with an internal temperature of 150 degrees C. Coarse grinding of the cooling object was carried out to below 2mm angle, and, subsequently it pulverized with the turbo mill, and classified with the classifier by rotor rotation, and the cyanogen toner mother particle of circularity 0.925 was obtained with the mean particle diameter of 7.5 micrometers.

[0087] After supplying the above-mentioned silicon dioxide particle to the Henschel mixer (20l.) at a rate of the 0.5 weight section and mixing 2800 rpm to the toner mother particle 100 weight section obtained above for 5 minutes, the above-mentioned multiple oxide particle 1.0 weight section was added further, 700 rpm, it mixed for 5 minutes and the toner of this invention was produced.

[0088] About the obtained toner, the rate window of isolation obtained by the product "PT1000" made from YOKOGAWA is shown in the following table 1.

[0089]

[Table 1]

基準	Ch	元素	同期カウント	添加材 非同期カウント	母材 非同期カウント	添加材 遊離率[%]	母材 遊離率[%]
	2	Si	3531	539	497	13.24	12.34
	3	Al	1965	24	2016	1.21	50.64
O	4	C					

[0090] In addition, the C-aluminum distribution displayed by the product "PT1000" made from YOKOGAWA is shown in drawing 2 (a), and C-Si distribution is shown in drawing 2 (b).

[0091] (Example 2) After having supplied the above-mentioned silicon dioxide particle to the 0.5 weight section, supplying the titanium-dioxide particle to the Henschel mixer (20l.) at a rate of the 0.5 weight section first and mixing 2800 rpm for 5 minutes to the toner mother particle 100 weight section obtained in the example 1, the above-mentioned multiple oxide particle 1.0 weight section was added further, 700 rpm, it mixed for 5 minutes and the toner of this invention was produced.

[0092] (Example 1 of a comparison) To the toner mother particle 100 weight section obtained in the example 1, it supplied to the Henschel mixer (20l.) at a rate of the above-mentioned multiple oxide particle 2.0 weight section, and 700 rpm, it mixed for 5 minutes and the comparison toner was produced.

[0093] (Example 2 of a comparison) To the toner mother particle 100 weight section obtained in the example 1, it supplied to the Henschel mixer (20l.) at a rate of the above-mentioned silicon dioxide particle 0.5 weight section, and 2800 rpm, it mixed for 5 minutes and the comparison toner was produced.

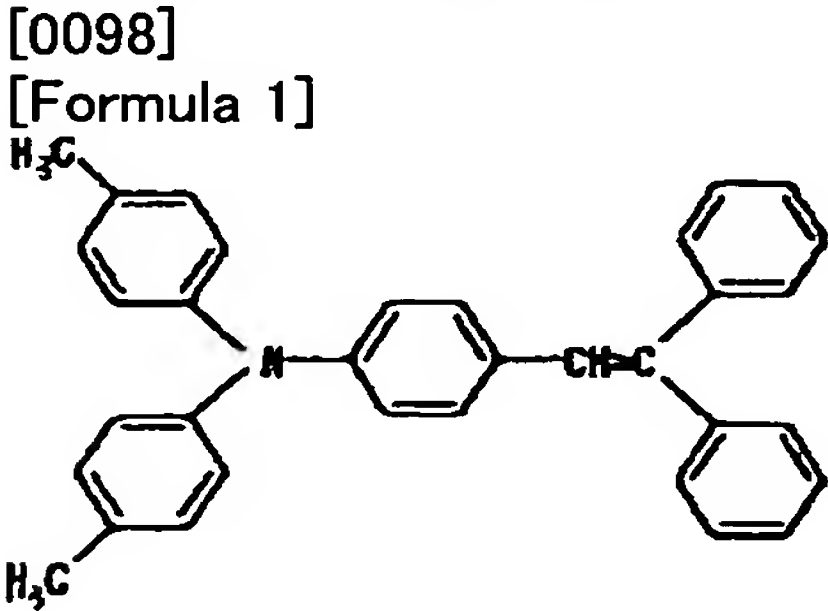
[0094] (Example 3 of a comparison) After supplying the above-mentioned silicon dioxide particle to the Henschel mixer (20l.) at a rate of the 0.5 weight section and mixing 2800 rpm for 5 minutes to the toner mother particle 100 weight section obtained in the example 1, the above-mentioned multiple oxide particle 1.0 weight section was added further, 2800 rpm, it mixed for 3 minutes and the comparison toner was produced.

[0095] The organic photo conductor in image formation equipment, the developing roller, and the feed roller were prepared as follows.

(Manufacture of an organic photo conductor) To the conductive base material peripheral surface which carried out surface polish, an aluminum drawn tube with a diameter of 30mm The titanium oxide particle 4 weight section by which amino silanizing was carried out to the alcoholic fusibility nylon {6 "CM8000" by Toray Industries, Inc.} weight section as an under-coating layer is dissolved in the methanol 100 weight section. Carried out coating of the coating liquid which it makes it come to distribute with the ring coating method, it was made to dry at the temperature of 100 degrees C for 40 minutes, and the under-coating layer of 1.5-2 micrometers of thickness was formed.

[0096] On this under-coating layer, carried out coating of the pigment dispersion liquid which are distributed for 8 hours and obtained by the sand mill which used the phi1mm glass bead in the oxy-titanylphthalocyanine pigment 1 weight section as a charge generating pigment, the butyral resin {1 by BX-1 and Sekisui Chemical Co., Ltd.} weight section, and the dichloroethane 100 weight section with the ring coating method, it was made to dry for 20 minutes at 80 degrees C, and the charge generating layer of 0.3 micrometers of thickness was formed.

[0097] on this charge generating layer, the charge transportation matter 40 weight section of the styryl compound of the following structure expression and the polycarbonate resin (pan light TS and Teijin — Formation — make) 60 weight section are dissolved in the toluene 400 weight section, and desiccation thickness is set to 22 micrometers — as — a dip coating method — coating — it was made to dry, the charge transportation layer was formed, and the organic photo conductor of a laminating mold was produced.



[0099] (Production of a developing roller) On the aluminum pipe front face with a diameter of 18mm, it stuck and the conductive silicone rubber (volume-resistivity 3.5x10<sup>6</sup> omega-cm in degree-of-hardness JIS-A, 63-degree, and sheet) tube was produced so that the thickness after polish might be set to 2mm. Surface roughness (Ra)



was 5 micrometers.

- [0100] (Production of a feed roller) On the stainless steel rod front face with a diameter of 12mm, it stuck and the urethane foam (volume-resistivity  $8.5 \times 10^7$   $\Omega$ -cm in degree-of-hardness JIS-F 80 degree and sheet) tube was produced so that the thickness after polish might be set to 18mm.
- [0101] The organic photo conductor obtained above, the developing roller, and the feed roller were included in the non-contact 1 component development process shown in drawing 1 , peripheral speed of an organic photo conductor was made into 180 mm/s, and peripheral speed of a developing roller was made into the peripheral-speed ratio 2 to the organic photo conductor. Moreover, the development gap L superimposed development bias-200V of 210 micrometers and DC, and AC, and set them to the frequency of 2.0kHz, and peak-peak voltage 1500V. Dark potential of a photo conductor was set to -600V, and light voltage was set to -100V. Feed roller potential was made into a developing roller and same electric potential, the feed roller was made into the peripheral-speed ratio 0.6 to the developing roller, and 900 gf/cm and nip were made into width of face of 4mm as push \*\*\*\*\* to a developing roller.
- [0102] This image formation equipment was loaded with each toner of an example 1, an example 2, and the examples 1-3 of a comparison, and it evaluated about the following evaluation criteria.
- [0103] (1) The amount of initial electrifications in each toner (muc/g) and the amount of electrifications after durability after 6000-sheet printing (muc/g) were measured by made in TOREKKU Japan "the amount measuring device of suction type small fine-particles electrifications, and 210HS."
- [0104] (2) Initial image concentration (OD value) and the after [ durability ] image concentration after 6000-sheet printing (OD value) were measured with the Macbeth concentration meter using each toner.
- [0105] (3) The amount of initial conveyances on a developing roller (mg/cm<sup>2</sup>) and the amount of conveyances after 6000-sheet printing (mg/cm<sup>2</sup>) measured the amount of toners (mg) which is on the developing roller to the amount of electrifications, and coincidence, and \*(ed) it in the area on the developing roller from which the toner was removed (cm<sup>2</sup>).
- [0106] (4) The amount of forward electrification toners (%) measured the electrification distribution property of the toner adhering to a developing-roller front face in the phase which passed the toner regulation blade using "E-SPART III" by Hosokawa Micron CORP.
- [0107] To the following table 2, with the result of above-mentioned (1) - (4) in each toner The rate of isolation of the external additive particle containing an aluminum atom (rate of C-aluminum additive isolation), The approximation slope of a line which approximated distribution of the cube root electrical potential difference by the aluminum atom in the external additive particle to the cube root electrical potential difference by the carbon atom obtained for every toner particle with the least square method {theta (aluminum)}, The approximation slope of a line {theta (Si)} which approximated distribution of the cube root electrical potential difference by the rate of isolation of the external additive particle containing a silicon atom (rate of C-Si additive isolation) and the silica atom in the external additive particle to the cube root electrical potential difference by the carbon atom obtained for every toner particle with the least square method is shown.
- [0108] In addition, an external additive presentation is an addition (weight section) to the toner mother particle 100 weight section among Table 2.
- [0109]
- [Table 2]

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
外添剤組成	複合酸化物粒子	1.0	1.0	2.0	—	1.0
	S i O <sub>2</sub>	0.5	0.5	—	0.5	0.5
	T i O <sub>2</sub>	—	0.5	—	—	—
C-Al添加剤遊離率		1.21	1.42	1.14	—	0.89
$\theta$ (Al)		0.333	0.344	0.249	—	0.337
C-Si添加剤遊離率		13.24	14.22	12.11	8.49	15.60
$\theta$ (Si)		1.021	1.173	0.712	0.857	1.021
初期帯電量		−14.5	−14.1	−13.3	−16.2	−14.5
耐久後帯電量		−15.6	−14.3	−14.9	−20.2	−18.6
初期画像濃度		1.34	1.34	1.14	1.30	1.34
耐久後画像濃度		1.30	1.35	1.35	1.02	1.30
初期搬送量		0.76	0.75	0.75	0.71	0.76
耐久後搬送量		0.77	0.74	0.73	0.75	0.77
正帯電トナー量		4.1	2.3	11.3	6.4	8.9

[0110] If it is in examples 1 and 2, it turns out that the rate of C-aluminum additive isolation and the rate of C-Si additive isolation are in the range of this invention, image concentration is stabilized even if it is after durability while initial \*\*\*\*\* electrification nature is stabilized also as fixed after durability in the amount of conveyance toners the first stage, and the amount of forward electrification toners can also be made low.

[0111] In the multiple oxide particle independent case of the example 1 of a comparison, the rate of C-aluminum additive isolation and the rate of C-Si additive isolation are in the range of this invention to it, but it turns out that the amount of initial electrifications and initial image concentration are low, and there are many amounts of forward electrification toners.

[0112] Moreover, in the silicon dioxide particle independent case of the example 2 of a comparison, electrification nature and image concentration are not stabilized, a fading phenomenon is produced, and the amount of forward electrification toners is also known by many.

[0113] It turns out that thing \*\*\*\*\* considered as the same presentation about an example 1 and an external additive particle separates from the rate of C-aluminum additive isolation, and the rate of C-Si additive isolation from the range of this invention depending on the externally adding approach of a multiple oxide particle, the amount of initial electrifications is low also as comparable, and the amount of electrifications of the example 3 of a comparison does not fix the amount of conveyances, and the amount of forward electrification toners increases.

[0114] Moreover, in the image formation equipment loaded with the toner of an example 1, the development counter life was able to be prolonged by 3 times as compared with the toner of the example 2 of a comparison.

[0115]

[Effect of the Invention] Without the negative electrification toner applied to the non-contact development method of this invention producing a fading phenomenon, after durability, electrification nature is fixed, and there is little fluctuation of image concentration and it can control generating of a forward electrification toner again the first stage. Moreover, if it is in image formation equipment, a development counter life can be prolonged.

[Translation done.]

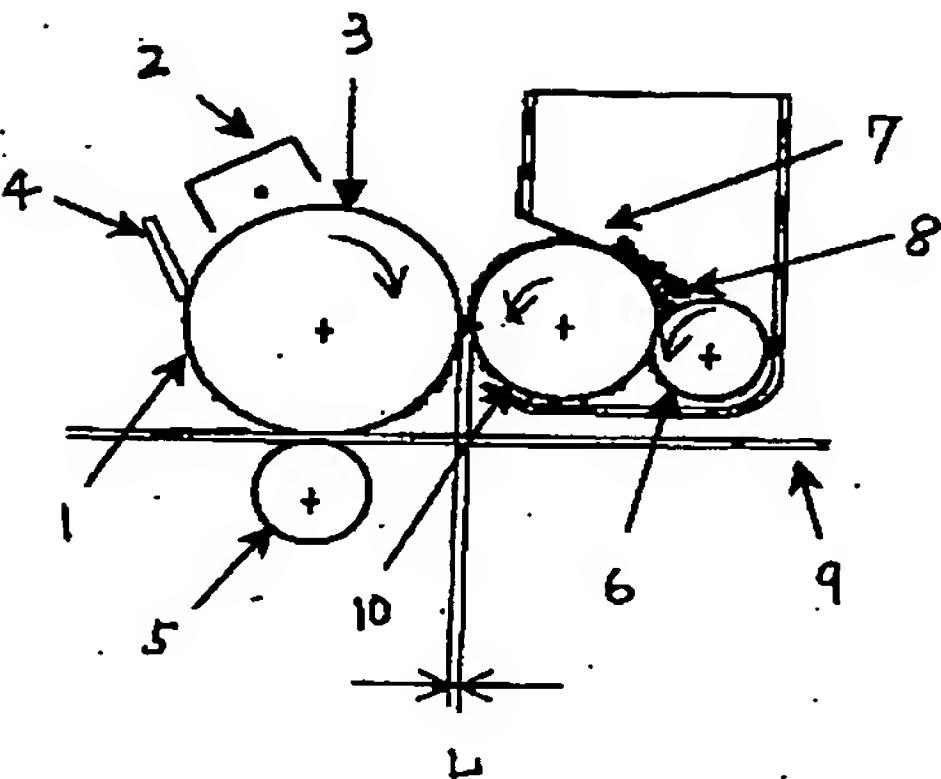
\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

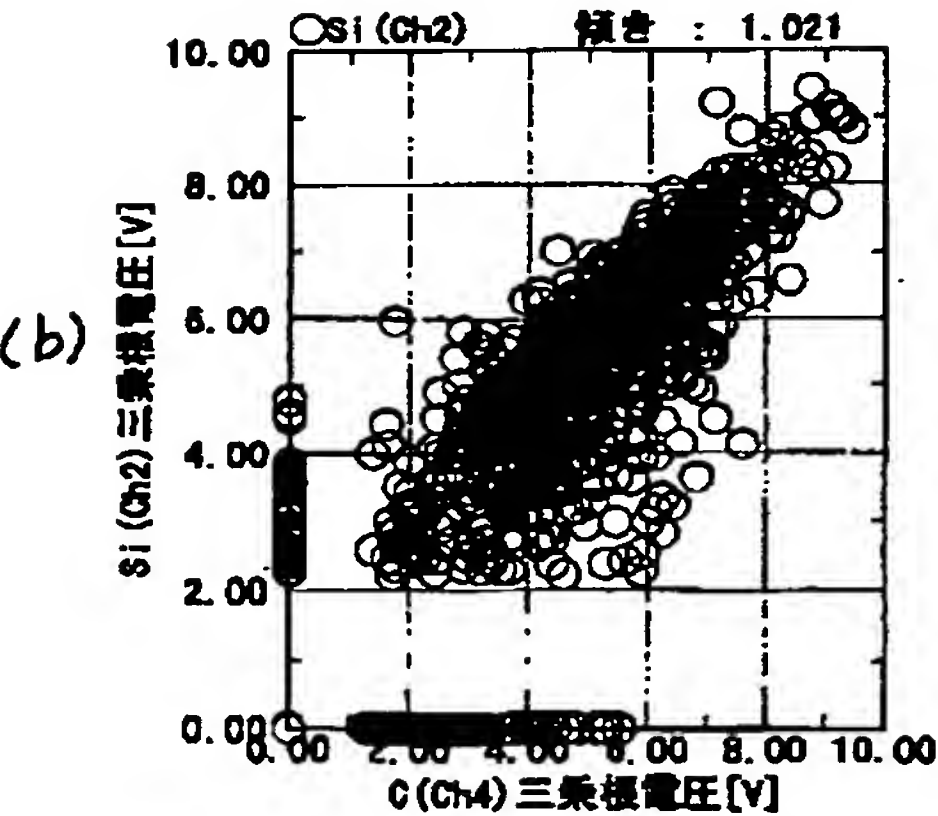
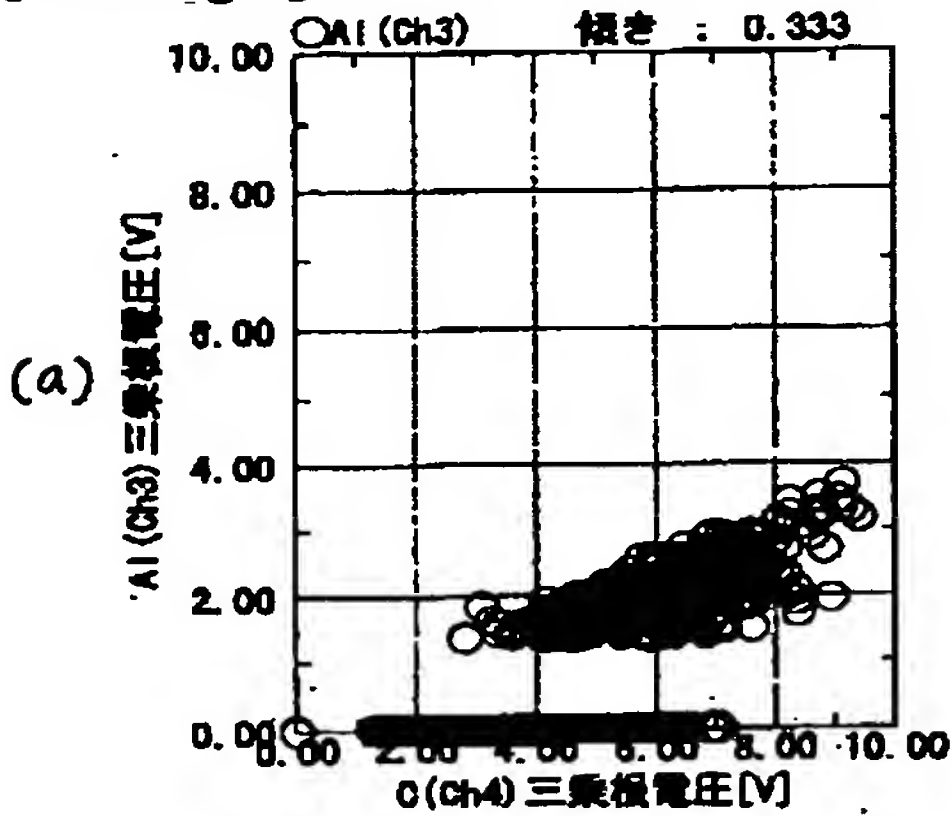
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

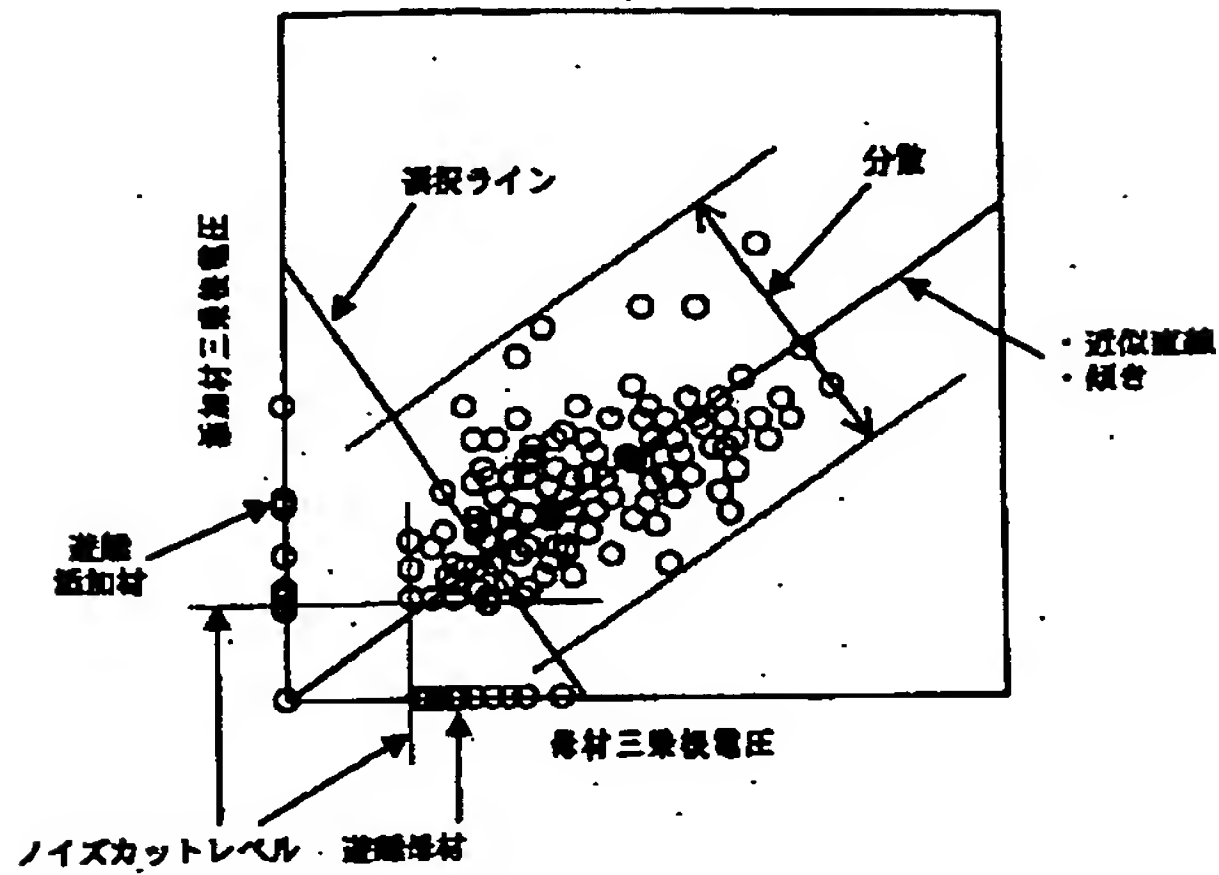


[Drawing 2]

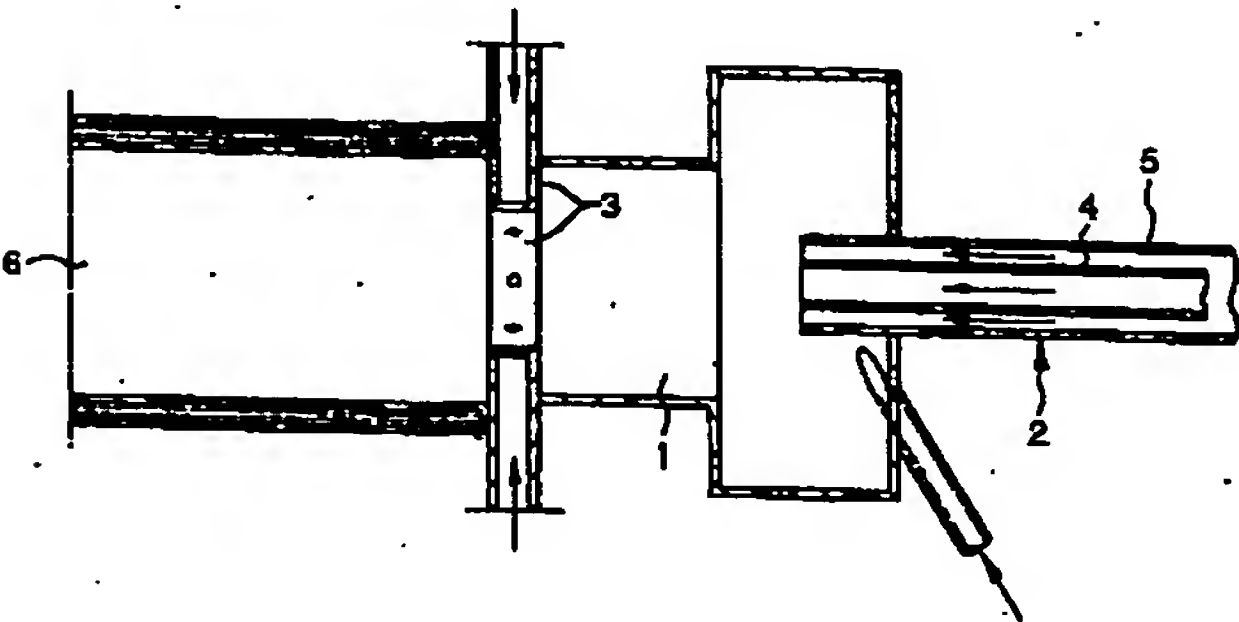


[Drawing 3]





[Drawing 4]



[Translation done.]

\*NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is the explanatory view showing an example of the non-contact development method in the image formation equipment of this invention.

[Drawing 2] Drawing 2 (a) is the synchronous distribution map showing the relation between the cube root electrical potential difference by the carbon atom obtained for every toner particle produced in the example 1, and the cube root electrical potential difference by the aluminum atom in an external additive particle, and (b) is the synchronous distribution map showing the relation between the cube root electrical potential difference by the carbon atom obtained for every toner particle, and the cube root electrical potential difference by the silicon atom in an external additive particle.

[Drawing 3] Drawing 3 is drawing for explaining synchronous distribution.

[Drawing 4] Drawing 4 is the schematic diagram of the burner equipment for manufacturing a multiple oxide particle.

[Description of Notations]

1 — an organic photo conductor and 2 — a corona-electrical-charging machine and 3 — exposure and 4 — a cleaning blade and 5 — for a regulation blade and 8, monocomponent toner and 9 are [ an imprint roller and 6 / a feed roller and 7 / a developing roller and L of imprint material or a transfer medium, and 10 ] development gaps.

---

[Translation done.]

(43)公開日 平成15年9月10日(2003.9.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	F I		キーワード*(参考)
G 0 3 G	9/08	3 7 4	G 0 3 G	9/08	3 7 4      2 H 0 0 5
		3 7 5			3 7 5
	9/097				3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 14 頁)

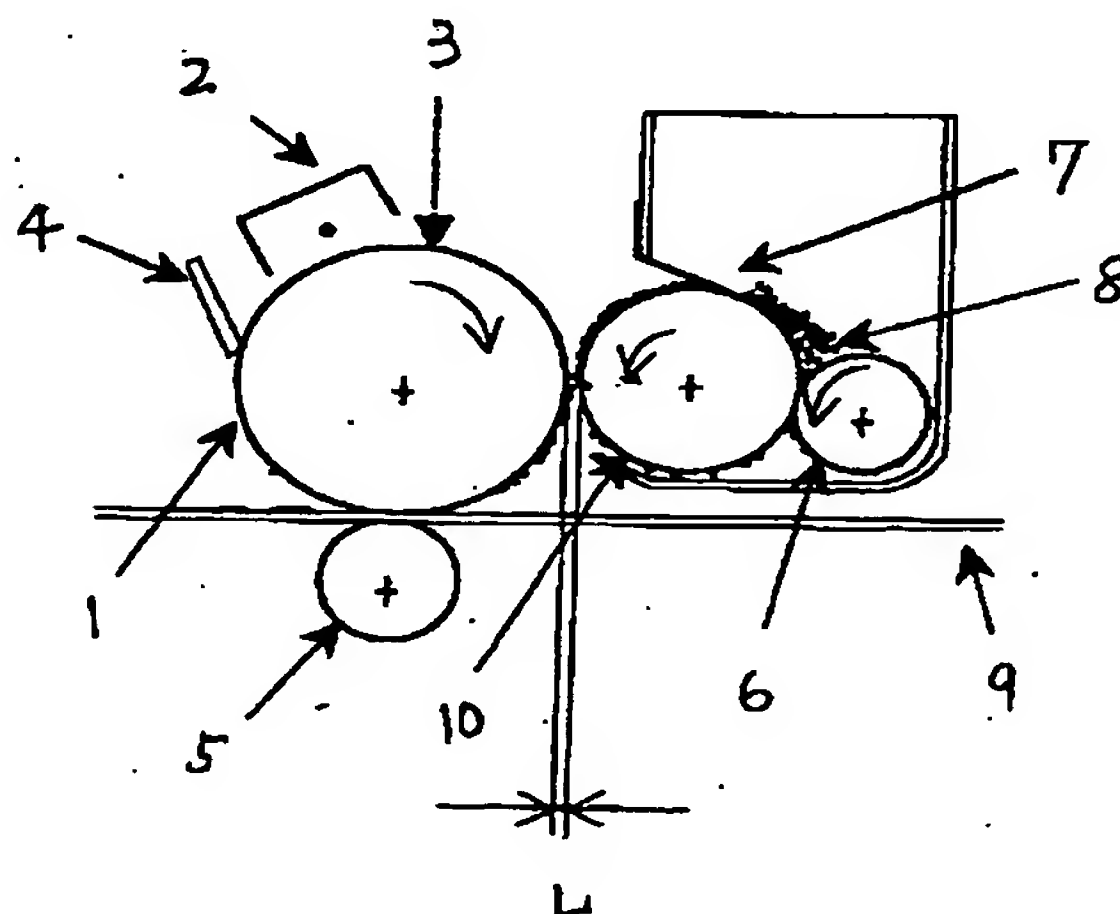
(21)出願番号	特願2002-55541(P2002-55541)	(71)出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22)出願日	平成14年3月1日(2002.3.1)	(72)発明者	高野 秀裕 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		(74)代理人	100095120 弁理士 内田 亘彦 (外7名) Fターム(参考) 2H005 AA08 AB02 CB07 CB13 EA10

(54) 【発明の名称】 負帯電トナーおよび画像形成装置。

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、非接触現像方式に適用される負帯電トナーにおいて、フェーディング現象を生じることなく、また、初期また耐久後において帯電性が一定であって画像濃度の変動が少なく、正帯電トナーの発生を抑制できる負帯電トナーおよび画像形成装置の提供を課題とする。

【解決手段】 本発明の非接触現像方式に適用される負帯電トナーは、トナー母粒子と外添粒子からなると共に該外添粒子が二酸化珪素粒子と焰内加水分解法により得られる酸化アルミニウム-二酸化珪素複合酸化物粒子とからなり、また、パーティクルアナライザー法で測定されるアルミニウム原子を含有した外添粒子の遊離率が1.0個数%以上であることを特徴とする。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナー母粒子と外添粒子からなると共に該外添粒子が二酸化珪素粒子と焰内加水分解法により得られる酸化アルミニウム-二酸化珪素複合酸化物粒子とからなり、非接触現像方式に適用される負帯電トナーにおいて、該負帯電トナーをプラズマ中に導入してその発光スペクトルを検出し、発光強度から成分量を検出すると共に発光タイミングが同時か否かにより外添粒子がトナー母粒子に同期しているか、またはトナー母粒子から遊離しているかを検出するパーティクルアナライザー法で測定される、前記外添粒子におけるアルミニウム原子の全検出個数中の遊離した外添粒子におけるアルミニウム原子の検出個数の割合で示されるアルミニウム原子を含有した外添粒子の遊離率が1.0個数%以上であることを特徴とする負帯電トナー。

【請求項2】 パーティクルアナライザー法で測定される、外添粒子における珪素原子の全検出個数中の遊離した外添粒子における珪素原子の検出個数の割合で示される珪素原子を含有した外添粒子の遊離率が15.0個数%以下であることを特徴とする負帯電トナー。

【請求項3】 潜像担持体と、該潜像担持体に非接触状態で対向配設され、潜像担持体上の潜像を可視像化する現像装置であって、該現像装置が現像ローラと該現像ローラに負帯電トナーを供給する供給ローラと該現像ローラに対するトナー層規制部材とからなる現像装置と、前記潜像担持体上に形成された可視像が転写される転写材とからなる画像形成装置において、前記負帯電トナーがトナー母粒子と外添粒子からなると共に該外添粒子が二酸化珪素粒子と焰内加水分解法により得られる酸化アルミニウム-二酸化珪素複合酸化物粒子とからなり、該負帯電トナーをプラズマ中に導入してその発光スペクトルを検出し、発光強度から成分量を検出すると共に発光タイミングが同時か否かにより外添粒子がトナー母粒子に同期しているか、またはトナー母粒子から遊離しているかを検出するパーティクルアナライザー法で測定される、前記外添粒子におけるアルミニウム原子の全検出個数中の遊離した外添粒子におけるアルミニウム原子の検出個数の割合で示されるアルミニウム原子を含有した外添粒子の遊離率が1.0個数%以上である負帯電トナーであることを特徴とする画像形成装置。

【請求項4】 パーティクルアナライザー法で測定される、外添粒子における珪素原子の全検出個数中の遊離した外添粒子における珪素原子の検出個数の割合で示される珪素原子を含有した外添粒子の遊離率が15.0個数%以下であることを特徴とする画像形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非接触現像方式に適用される負帯電トナーおよびそのトナーを使用した画像形成装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、画像形成装置として、潜像担持体である感光体ドラムや感光体ベルト等の感光体を画像形成装置の本体に回転可能に支持し、画像形成動作時には感光体における感光層に静電潜像を形成した後、この潜像をトナーによって非接触方式で可視像化し、次いでその可視像をコロナ転写や転写ローラを使用して転写材に直接転写する方式や、また、転写ドラムまたは転写ベルト等の中間転写媒体に可視像を一旦転写した後、転写材に再転写する方式がある。

【0003】この方式はモノクロ画像形成装置に使用されているが、カラー画像形成装置としては複数の感光体や現像機構を用い、転写ベルトや転写ドラム上の可視像を紙等の転写材上に複数の色画像を順次重ね合わせて転写し、定着する方式が知られている。これらの方式においてベルトを使用するものはタンデム方式、ドラムを使用するものは転写ドラム方式として分類されている。また、これとは別に中間転写媒体上に色画像を順次一次転写し、その一次転写画像を一括して転写材上に二次転写する中間転写方式も知られている。また、これらの各転写方式に使用されている感光体には、現像装置により現像されたトナーや転写後の転写残りトナーをクリーニングするためのクリーニング機構が取り付けられている。

【0004】これらの画像形成装置にあって、トナーとしては一般的には二成分トナーが知られ、比較的安定した現像を可能とするが、現像剤と磁性キャリアとの混合比の変動が発生しやすく、その維持管理をする必要がある。そのため、一成分磁性トナーが開発されているが、磁性材料の不透明性から鮮明なカラー画像を得られないという問題がある。他方、カラートナーとして一成分非磁性トナーが開発されているが、上記のごとき工程を繰り返して高品位の記録画像を得るために、一成分非磁性トナーにとっては、高い流動性を有すると共に如何にトナーを均一帯電させるかが課題となっている。

【0005】従来の一成分非磁性トナーにあっては、流動性向上剤としてシリカ微粒子を使用することが知られているが、シリカ微粒子は $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗のために帯電に際してチャージアップ現象が生じ、画像形成工程の繰り返しにより画像濃度が低下するという問題がある。そのため、このような問題を解決するために、外添粒子として酸化チタン微粒子と樹脂粒子の混合物を用いたり（特許第2835993号公報）、また、シリカ微粒子と共に体積抵抗率が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の導電性の酸化アルミニウム微粒子を混合使用してトナーの均一帯電化を図っているが、チャージアップしたシリカ微粒子における電荷をリークさせるために導電性微粒子をシリカ微粒子に接触させる必要があり、そのため導電性微粒子の添加量を多くせざるをえないという問題がある。

【0006】しかしながら、外添剤としてシリカ微粒子

と導電性微粒子とを混合して使用する場合、それらの粒径が相違すると、トナー母粒子の表面を被覆する外添剤の組成比が相違し、導電性微粒子の添加効果が相違する結果、粒径による選択現象が生じ、導電性微粒子が先に現像器内から失われ、チャージアップし、同様に、画像濃度が低下するという問題がある。

【0007】また、添加剤の総量が多くなると、長時間印字に際してトナー母粒子から外添剤が遊離し、現像器内、特に現像ローラと規制ブレードのニップに滞留して、現像ローラと規制ブレードによる帯電が阻害され、十分な電荷がトナーに与えられなくなるという問題がある。特に、非接触現像方式への適用にあっては、静電気力をトナー粒子の飛翔の原動力としているために、この帯電の不足は現像ローラ上にトナーがあっても現像されず、画像濃度が低下する、所謂「フェーディング」と呼ばれる現象を生じる。その問題を避けるために外添剤総量を減少させると、導電性微粒子がシリカ微粒子に接触しにくくなり、電荷がリークできずにチャージアップし、その結果として、感光体上の現像電位差が少量のトナーで埋められやすくなり、画像濃度が低下するという矛盾が生じる。

【0008】特開2000-181130号公報には、焰内加水分解法により得られる酸化アルミニウム-二酸化珪素複合酸化物粒子からなるトナー粒子が開示され、トナー粉末の良好な流動性と安定な電荷挙動（迅速な電荷保持性と高い電荷が得られ、また、時間経過後の一定な電荷）が得られることが記載されている。この酸化アルミニウム-二酸化珪素複合酸化物粒子は、二酸化珪素粒子と導電性粒子のほぼ中間の抵抗を単独で有し、また、単一粒子内に絶縁部位と導電部位があることにより粒子内での電荷の授受が効率よく行われるために、外添剤として使用するとその添加量が少なく良く、現像器内での外添剤の滞留を抑制でき、また、トナーの帯電上昇を効率よく、均一に抑制し、耐久による画像劣化を防止できるものであるが、この複合酸化物粒子を外添剤として使用して負帯電トナーとし、非接触現像方式に適用した場合には、フェーディング現象をある程度、防止できるものの、初期帯電において帯電性が低下したり、また、正帯電トナー量が増大するという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、非接触現像方式に適用される負帯電トナーにあって、フェーディング現象を生じることなく、また、初期また耐久後において帯電性が一定であって画像濃度の変動が少なく、正帯電トナーの発生を抑制できる負帯電トナーおよびその画像形成装置の提供を課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の負帯電トナーは、トナー母粒子と外添粒子からなると共に該外添粒子が二酸化珪素粒子と焰内加水分解法により得られる酸化

アルミニウム-二酸化珪素複合酸化物粒子（以下、複合酸化物粒子）とからなり、非接触現像方式に適用される負帯電トナーにおいて、該負帯電トナーをプラズマ中に導入してその発光スペクトルを検出し、発光強度から成分量を検出すると共に発光タイミングが同時か否かにより外添粒子がトナー母粒子に同期しているか、またはトナー母粒子から遊離しているかを検出するパーティクルアナライザー法で測定される、前記外添粒子におけるアルミニウム原子の全検出個数中の遊離した外添粒子におけるアルミニウム原子の検出個数の割合で示されるアルミニウム原子を含有した外添粒子の遊離率が1.0個数%以上であることを特徴とする。

【0011】また、本発明の画像形成装置は、潜像担持体と、該潜像担持体に非接触状態で対向配設され、潜像担持体上の潜像を可視像化する現像装置であって、該現像装置が現像ローラと該現像ローラに負帯電トナーを供給する供給ローラと該現像ローラに対するトナー層規制部材とからなる現像装置と、前記潜像担持体上に形成された可視像が転写される転写材とからなる画像形成装置において、前記負帯電トナーがトナー母粒子と外添粒子からなると共に該外添粒子が二酸化珪素粒子と焰内加水分解法により得られる酸化アルミニウム-二酸化珪素複合酸化物粒子とからなり、該負帯電トナーをプラズマ中に導入してその発光スペクトルを検出し、発光強度から成分量を検出すると共に発光タイミングが同時か否かにより外添粒子がトナー母粒子に同期しているか、またはトナー母粒子から遊離しているかを検出するパーティクルアナライザー法で測定される、前記外添粒子におけるアルミニウム原子の全検出個数中の遊離した外添粒子におけるアルミニウム原子の検出個数の割合で示されるアルミニウム原子を含有した外添粒子の遊離率が1.0個数%以上である負帯電トナーであることを特徴とする。

【0012】上記の負帯電トナー、または画像形成装置において、パーティクルアナライザー法で測定される、外添粒子における珪素原子の全検出個数中の遊離した外添粒子における珪素原子の検出個数の割合で示される珪素原子を含有した外添粒子の遊離率が15.0個数%以下であることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】図1は本発明の画像形成装置における非接触現像方式の一例を示す。図1中、1は有機感光体、2はコロナ帯電器、3は露光、4はクリーニングブレード、5は転写ローラ、6は供給ローラ、7は規制ブレード、8は一成分非磁性トナー、9は転写材、10は現像ローラ、Lは現像ギャップを示す。

【0014】本発明における負帯電トナーは一成分非磁性トナーであり、トナー母粒子と外添粒子とからなり、焰内加水分解法により得られる酸化アルミニウム-二酸化珪素複合酸化物粒子（以下、複合酸化物粒子）と二酸化珪素（シリカ）粒子を少なくとも外添粒子とするもの



である。なお、本発明にあって、数値範囲として、例えば7～80nmと記載する場合には、7nm～80nmと同一単位である場合における前者の単位を省略するものである。また、他の単位を使用した数値範囲の記載にあっても同様である。

【0015】トナー母粒子としては、粉碎法および重合法により得られるトナー母粒子のいずれでもよい。粉碎法トナーとしては、樹脂バインダーに少なくとも顔料を含有し、場合によって離型剤、荷電制御剤を添加し、ヘンシェルミキサーで均一混合した後、2軸押し出し機で

熔融・混練され、冷却後、粗粉碎-微粉碎工程を経て、分級処理される。

【0016】バインダー樹脂としては、公知のトナー用樹脂が使用可能であり、例えばポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、クロロポリスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体等のスチレン系樹脂でスチレン又はスチレン置換体を含む単重合体又は共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン変成エポキシ樹脂、シリコーン変成エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェニール樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂等が単独又は混合して使用できる。特に本発明においては、スチレン-アクリル酸エステル系樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル系樹脂、ポリエステル樹脂が好ましい。本発明にあってはバインダー樹脂としてはガラス転移温度が50～75℃、フロー軟化温度が100～150℃の範囲が好ましい。

【0017】着色剤としては、公知のトナー用着色剤が使用可能である。例えばカーボンブラック、ランプブラック、マグネタイト、チタンブラック、クロムイエロー、群青、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、カルコオイルブルー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、マラカイトグリーンレーキ、キノリンイエロー、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド184、C.

I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー180、C. I. ソルベント・イエロー162、C. I. ピグメント・ブルー5:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等の染料および顔料を単独あるいは混合して使用できる。

【0018】離型剤としては、公知のトナー用離型剤が使用可能である。例えばパラフィンワックス、マイクロワックス、マイクロクリスタリンワックス、キャデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、モンタンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化型ポリエチレンワックス、酸化型ポリプロピレンワックス等が挙げられる。中でもポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナウバワックス、エステルワックス等を使用することが好ましい。

【0019】荷電調整剤としては、公知のトナー用荷電調整剤が使用可能である。例えば、オイルブラック、オイルブラックBY、ボントロンS-22（オリエント化学工業（株）製）、ボントロンS-34（オリエント化学工業（株）製）、サリチル酸金属錯体E-81、E-84（オリエント化学工業（株）製）、チオインジゴ系顔料、銅フタロシアニンのスルホニルアミン誘導体、スピロンブラックTRH（保土ヶ谷化学工業（株）製）、カリックスアレン系化合物、有機ホウ素化合物、含フッ素4級アンモニウム塩系化合物、モノアゾ金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸系金属錯体、芳香族ジカルボン酸系金属錯体、多糖類等が挙げられる。中でもカラートナー用には無色ないしは白色のものが好ましい。

【0020】粉碎法トナーにおける成分比（重量）としては、バインダー樹脂100部に対して、着色剤は0.5～15部、好ましくは1～10部であり、また、離型剤は1～10部、好ましくは2.5～8部であり、また、荷電制御剤は0.1～7部、好ましくは0.5～5部である。このようにして得られる粉碎法トナーとしては、平均粒径が5 $\mu$ m～10 $\mu$ m、好ましくは6 $\mu$ m～9 $\mu$ mである。

【0021】粉碎法トナーにあっては、転写効率の向上を目的とした場合、球形化处理されるとよく、そのためには、粉碎工程で、比較的丸い球状で粉碎可能な装置、例えば機械式粉碎機として知られるターボミル（川崎重工（株）製）を使用すれば円形度は0.93まで可能である。または、粉碎したトナーを市販の熱風球形化装置サーフェーシングシステムSFS-3型（日本ニューマチック工業（株）製）を使用すれば円形度は1.00まで可能である。

【0022】また、重合法トナーとしては、懸濁重合法、乳化重合法により得られるトナーがある。懸濁重合法においては、重合性単量体、着色顔料、離型剤、更に、染料、重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤を添加した混合物を溶解又は分散させた単量体組



成物を、懸濁安定剤（水溶性高分子、難水溶性無機物質）を含む水相中に攪拌しながら添加して重合させて造粒し、所望の粒子サイズを有する着色重合トナー母粒子を形成することができる。

【0023】乳化重合法においては、単量体と離型剤と、更に重合開始剤、乳化剤（界面活性剤）等を水中に分散させて重合を行い、次いで凝集過程で着色剤、荷電制御剤、凝集剤（電解質）等を添加することによって所望の粒子サイズを有する着色トナー粒子を形成することができる。

【0024】重合法トナー作製に用いられる材料において、着色剤、離型剤、荷電制御剤、流動性改良剤に関しては、上記の粉碎トナーと同様の材料が使用できる。

【0025】重合性単量体（モノマー）としては、公知のビニル系モノマーが使用可能であり、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロルエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸、エチレングリコール、プロピレングリコール、無水マレイン酸、無水フタル酸、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、酢酸ビニル、プロピレン酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリルニトリル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルナフタレン等が挙げられる。なお、フッ素含有モノマーとしては例えば2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート、フッ化ビニリデン、三フッ化エチレン、四フッ化エチレン、トリフルオロプロピレンなどはフッ素原子が負荷電制御に有効であるので使用が可能である。

【0026】乳化剤（界面活性剤）としては公知のものが使用可能である。例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウ

ム、オレイン酸カルシウム、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルビリジニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルポリオキシエチレンエーテル、ヘキサデシルポリオキシエチレンエーテル、ラウリルポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンモノオレアートポリオキシエチレンエーテル等がある。

【0027】重合開始剤としては、公知のものが使用可能である。例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、4,4'-アゾビスシアノ吉草酸、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビス-イソブチロニトリル等がある。

【0028】凝集剤（電解質）としては、公知のものが使用可能である。例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム、硫酸鉄等が挙げられる。

【0029】重合法トナーの円形度の調節法としては、乳化重合法は2次粒子の凝集過程で温度と時間を制御することで、円形度を自由に変えることができ、その範囲は0.94~1.00である。また、懸濁重合法では、真球のトナーが可能であるため、円形度は0.98~1.00の範囲となる。また、円形度を調節するためにトナーのT<sub>g</sub>温度以上で加熱変形させることで、円形度を0.94~0.98まで自由に調節することが可能となる。

【0030】重合法トナーは上記の方法以外でも分散重合法で作ることができ、例えば特開昭63-304002号公報に記載の方法で作製できる。この場合には形状が真球に近い形となるため、形状を制御するには、例えばトナーのT<sub>g</sub>温度以上で加圧し、所望のトナー形状にすることができる。

【0031】このようにして得られる重合法トナーは、平均粒径が4~9 $\mu$ m、好ましくは4.5~8 $\mu$ mである。

【0032】本発明におけるトナーとしては、粉碎法、重合法のいずれの場合においても、転写効率の向上を目的とする場合には、円形度（球状化係数）は0.91以上とするとよく、望ましくは、0.95以上である。円形度0.97まではクリーニングブレードにより、それ以上ではブラシクリーニングを併用するとよい。円形度（球状化係数）が0.91以上であることにより、転写効率を向上させることができる。

【0033】外添粒子としては、トナーにおける帯電特性の安定化、流動性改良を目的とするものであり、本発明にあっては、外添粒子として少なくとも複合酸化物粒子とシリカ粒子との混合系を使用するものである。

【0034】複合酸化物粒子は、特許第2533067号公報に記載される珪素-アルミニウム混合酸化物微粉末の製法により作製されるもので、下記の作製工程よりなる。

(1) 珪素ハロゲン化物およびアルミニウムハロゲン化物を蒸発させ、それぞれの蒸気をキャリアガスと共に混合ユニット中で空気、酸素および水素と均一混合する。

(2) 次いで、得られた混合蒸気をバーナーに供給し、燃焼室内で焰内反応させ、得られたガスおよび固体を熱交換ユニット中で冷却する。

(3) ガスを固体から分離し、生成物に付着しているハロゲン化物残分を湿った空気を用いた熱処理により除去して複合酸化物粒子が得られる。

【0035】複合酸化物粒子中の $Al_2O_3$ と $SiO_2$ の組成比は、珪素ハロゲン化物およびアルミニウムハロゲン化物の供給量、水素供給量、空気供給量等の反応条件により適宜調整される。

【0036】焰内中で粒子化された段階で、複合酸化物粒子は非晶質構造で、十分な微粒状性を有し、一次粒子の平均粒径が7~80nm、特に10~40nmであり、BET法による比表面積が20~200m<sup>2</sup>/gである。また、複合酸化物粒子における $Al_2O_3$ と $SiO_2$ との重量比は、 $Al_2O_3$ の含有量が60重量%~70重量%、 $SiO_2$ の含有量は30重量%~40重量%の範囲である。

【0037】また、シリカ粒子としては、一次粒子の平均粒径が1~500nm、特に5~200nmであり、BET法による比表面積が10~300m<sup>2</sup>/gのものが使用される。

【0038】複合酸化物粒子、シリカ粒子等の外添粒子は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、シリコンオイル等で疎水化処理して使用することが好ましく、例えばジメチルジクロルシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコンオイル、オクチルトリクロルシラン、デシルトリクロルシラン、ノニルトリクロルシラン、

(4-iso-プロピルフェニル)-トリクロルシラン、(4-t-ブチルフェニル)-トリクロルシラン、ジベンチルジクロルシラン、ジヘキシルジクロルシラン、ジオクチルジクロルシラン、ジノニルジクロルシラン、ジデシルジクロルシラン、ジドデシルジクロルシラン、(4-t-ブチルフェニル)-オクチルジクロルシラン、ジデセニルジクロルシラン、ジノネニルジクロルシラン、ジ-2-エチルヘキシルジクロルシラン、ジ-3,3-ジメチルベンチルジクロルシラン、トリヘキシルクロルシラン、トリオクチルクロルシラン、トリデシルクロルシラン、ジオクチルメチルクロルシラン、オクチルジメチルクロルシラン、(4-iso-プロピルフェニル)-ジエチル-

クロルシラン等が例示される。

【0039】複合酸化物粒子に対するシリカ粒子の併用割合は、複合酸化物粒子100重量部に対してシリカ粒子を3重量部~5000重量部とするとよいが、後述する比較例3との対比で説明するように、複合酸化物粒子とシリカ粒子との添加割合が同一であっても、トナー母粒子に対する複合酸化物粒子やシリカ粒子の付着状態により、本発明における効果を奏しない場合がある。

【0040】複合酸化物粒子は、シリカ粒子と $Al_2O_3$ 、粒子のほぼ中間の体積抵抗率を単一粒子として有し、単一粒子内にあって $SiO_2$ による絶縁性と $Al_2O_3$ による導電性の両部位を有するので、外添粒子として使用すると、単一粒子内での電荷の授受が効率よく行われ、トナーの帯電上昇が効率よく抑制される機能を有し、フェーディング現象を防止できるが、本発明の複合酸化物粒子は、外添剤として複合酸化物粒子にさらにシリカ粒子を添加したものであるものとして、トナー母粒子に対して荷電調整機能を有する複合酸化物粒子をトナー母粒子から遊離させた状態とすることにより、トナー母粒子の荷電調整を容易とできることを見いだしたものである。

【0041】また、トナー母粒子に対する帯電保持剤として機能するシリカ粒子は、その遊離率を低く抑えることにより、複合酸化物粒子による荷電調整機能によりシリカ粒子による帯電性を一定とでき、安定した画像濃度とでき、また、正帯電トナー量を低く抑えることができることを見いだしたものである。

【0042】トナー母粒子に対する外添粒子の付着割合と遊離割合は、パーティクルアナライザ法により特定される。パーティクルアナライザ法は、トナー母粒子に対する外添粒子の付着状態を分析する方法として(電子写真学会年次大会(通算95回)、「Japan Hardcopy'97」論文集、「新しい外添評価方法-パーティクルアナライザによるトナー分析-」、鈴木俊之、高原寿雄、電子写真学会主催、1997年7月9日~同11日)に開示されており、パーティクルアナライザとしてはYOKOGAWA(株)製「PT1000」を利用することができる。

【0043】パーティクルアナライザ法を、YOKOGAWA(株)製「PT1000」により表示されるウィンドウにより説明する。本発明にあっては、トナー粒子は炭素原子を主要元素とするトナー母粒子に、複合酸化物粒子およびシリカ粒子からなる外添粒子が添加されたものである。このようなトナー粒子をプラズマ中に導入して励起・発光させると、各元素に特有の発光スペクトル(周波数)と元素量に応じた発光強度が得られる。そこで、発光の周波数とその強度を測定することにより、トナー母粒子における炭素原子量と外添粒子におけるアルミニウム原子量、シリカ原子量がそれぞれ測定される。その際、トナー母粒子と外添粒子が付着して一体の



ときは、発光は両者同じタイミングで検出されるので同期している（すなわち、同期トナー）と言い、トナー母粒子と外添粒子とが遊離しているときには、発光は両者異なるタイミングで検出されるので非同期である（すなわち、非同期トナー母粒子、非同期外添粒子）と言う。

【0044】そして、同期トナーにおけるトナー母粒子量は、主要元素である炭素原子量を真球粒子に換算した粒子径で示され、トナー母粒子の「等価粒径」として表される。また、同期トナーにおける外添粒子量は、トナー母粒子に付着したアルミニウム原子またはシリカ原子の合計量を真球粒子に換算した粒子径で表され、外添粒子の「等価粒径」として表される。炭素原子、アルミニウム原子、珪素原子それぞれの等価粒径は、測定される発光スペクトルの信号強度（質量に比例）の3乗根電圧として求められる（特開平12-474425号公報参照）。

【0045】図3は、トナー粒子（母材）毎に得られる炭素原子による3乗根電圧（等価粒径、横軸）と外添粒子（添加材）による3乗根電圧（等価粒径、縦軸）との関係により示される同期分布を説明するための図である。同期分布図において、横軸（x軸）、縦軸（y軸）は、3乗根電圧として0～10（V）の範囲で表示されるもので、横軸（x軸）上に表示される分布は遊離トナー母粒子群のデータを表示するものであり、また、縦軸（y軸）上には遊離外添粒子群のデータを表示するものである。また、横軸（x軸）成分と縦軸（y軸）成分を共に有する各データの表示は、トナー母粒子と外添粒子とが同期したトナー粒子群のデータである。また、バックグラウンドの測定が行われ、ノイズカットレベルの影響を無くすために、選択ラインが設定され、選択されたデータにおける同期したトナー粒子群の傾きが最小2乗法により計算され、図に示す近似直線が同期分布図の原点を通る直線で表示される。

【0046】実施例1で得られるトナーに関して、同期分布図を図2（a）（b）に示す。トナー母粒子と外添粒子の同期分布にあっては一般に曲線状の相関を示すとされているが、図2（a）（b）に示されるように近似直線を採用できる。これらの同期分布ウインドウに表示される近似直線のX軸からの傾き（ $\theta$ ）は、トナー母粒子に対する外添粒子における各原子数比から計算される等価粒径比として表示されるが、トナー母粒子と複合酸化物粒子が同期した状態の指標として、トナー粒子毎に得られる炭素原子による3乗根電圧に対する外添粒子中のアルミニウム原子による3乗根電圧の分布を最小2乗法で近似した近似直線の傾き{ $\theta$ （Al）}を採用する。近似直線の傾きとしては、0.1～0.5、好ましくは0.25～0.35である。また、トナー粒子毎に得られる炭素原子による3乗根電圧に対する外添粒子中のシリカ原子による3乗根電圧の分布を最小2乗法で近似した近似直線の傾き{ $\theta$ （Si）}としては0.3～

1.5、好ましくは0.5～1.2である。

【0047】一方、トナー粒子中における外添粒子の遊離率は、式

$$\frac{(\text{遊離添加材の検出数})}{(\text{添加材の全検出数})} \times 100 (\%)$$

により計算されるが、YOKOGAWA（株）製「PT1000」においては、遊離率表ウインドウとして表示され、式

$$\frac{(\text{添加材非同期カウント})}{(\text{添加材非同期カウント} + \text{同期カウント})} \times 100 (\%)$$

により計算され、乾式トナーにおける複合酸化物粒子からなる外添粒子の遊離率が相対値として算出され、表示される。

【0048】後述する実施例1の表1に記載する遊離率表ウインドウを例にして分析結果について説明する。遊離率表ウインドウは、トナー母粒子における炭素原子を基準元素（表中 ○）として、トナー母粒子と同期したアルミニウム、または珪素の各同期カウント、添加材における非同期カウント、トナー母粒子の非同期カウントが表示されると共に、各元素毎に個数遊離率（%）が表示される。

【0049】本発明にあっては、アルミニウム元素に着目した外添粒子の遊離率が1.0個数%以上、好ましくは1.4個数%以上とするとよく、遊離率は最大でも1.8個数%程度である。また、シリカ元素に着目した外添粒子の遊離率は15.0個数%以下、好ましくは10.0個数%以下とするとよいが、遊離率は最小でも5.0個数%程度である。

【0050】本発明にあって、アルミニウム元素に着目した外添粒子、すなわち、複合酸化物粒子の遊離率が1.0個数%以上、シリカ元素に着目した外添粒子の遊離率が15.0個数%以下と規定する理由は、二酸化珪素粒子は電荷保持性に優れるためにトナー母粒子と同期、すなわち付着していた方がよく、また、複合酸化物粒子はその粒子内での電荷移動性に優れるためにトナー母粒子からは遊離した状態で存在させ、トナー粒子と接触させてトナー粒子の過帯電を抑制する電荷調整の機能を有するとの考えによる。複合酸化物粒子はトナー母粒子から遊離しているとしても、その粒子内での電荷の授受に優れるために、通常添加されるアルミナ粒子に比して問題は少ない。また、シリカ元素に着目した外添粒子の遊離率が15個数%以上であると、トナー粒子として電荷保持性が低下する。

【0051】また、アルミニウム元素に着目した外添粒子、すなわち、複合酸化物粒子の遊離率が1.0個数%以下、すなわち、殆どの複合酸化物粒子がトナー母粒子に同期している場合には、複合酸化物粒子の電荷調整機能を十分に発揮させることができず、耐久後にあって帯電量が上昇するという問題があり、また、正帯電トナー量が多くなるので好ましくない。



【0052】また、上述した遊離率の関係を満たす限りにおいて、例えば二酸化チタン、フッ化マグネシウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム、マグネタイト、二硫化モリブデン、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム等のチタン酸金属塩、ケイ素金属塩の各微粒子で一次粒子の平均粒径が1~500nm、好ましくは5~200nmの外添粒子を添加してもよい。

【0053】トナー母粒子と複合酸化物粒子等の外添粒子は、ヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、反転ミキサー、ハイスピードミキサー、サイクロ（登録商標）ミックス、アキシャルミキサー等の公知の混合機に投入し、適宜の混合条件で混合されるが、本発明のトナーにあっては、トナー母粒子と二酸化珪素粒子、必要に応じて上述した他の外添粒子とを強い混合条件で混合した後、複合酸化物粒子を緩やかな混合条件で混合するとよい。これにより、二酸化珪素粒子等のトナー母粒子からの遊離率を少なくでき、また、複合酸化物粒子のトナー母粒子からの遊離率を大きくすることができる。また、その程度はYOKOGAWA（株）製「PT1000」により上述した遊離率の関係を分析することにより確認することができる。

【0054】なお、本発明においては、トナー母粒子における体積平均粒径はコールター法（コールター社製「コールターマルチサイザーIII」）により測定されるものを採用し、また、円形度はシスメックス（株）製「FPIA2100」により測定されるものであり、また、複合酸化物粒子等の外添粒子における平均粒径は電子顕微鏡法により測定する値である。

【0055】次に、本発明の非接触現像方式からなる画像形成装置について、図1により説明する。有機感光体1は直径24~86mmで表面速度60~300mm/sで回転する感光体ドラムで、コロナ帯電器2によりその表面が均一に負帯電された後、記録すべき情報に応じた露光3が行なわれることにより、静電潜像が形成される。有機感光体としては、有機単層型でも有機積層型でもよく、有機積層型感光体としては、導電性支持体上に、下引き層を介して電荷発生層、電荷輸送層を順次積層したものである。導電性支持体としては、公知の導電性支持体を使用可能であり、例えば体積抵抗 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えばアルミニウム合金に切削等の加工を施した管やポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムを蒸着あるいは導電性塗料により導電性を付与したもの、導電性ポリイミド樹脂を形成してなる管状、ベルト状、板状、シート状支持体等が例示される。他の例としては、ニッケル電鍍管やステンレス管などをシームレスにした金属ベルトも好適に使用することができる。

【0056】導電性支持体上に設けられる下引き層としては公知の下引き層が使用可能である。例えば、下引き層は接着性を向上させ、モワレを防止し、上層の電荷発生層の塗工性を改良、露光時の残留電位を低減させるなどの目的で設けられる。下引き層に使用する樹脂はその上に感光層を塗工する関係上、感光層に使用する溶剤に対して耐溶解性の高い樹脂であることが望ましい。使用可溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、酢酸ビニル、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等であり、単独または2種以上の組み合わせで使用することができる。また、これらの樹脂に二酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物を含有させてもよい。

【0057】電荷発生層における電荷発生顔料としては、公知の材料が使用可能である。例えば、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料、フルオレン骨格を有するアゾ顔料、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ビススチルベン骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料、ベリレン系顔料、アントラキノン系または多環キノン系顔料、キノンイミン系顔料、ジフェニルメタンおよびトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノンおよびナフトキノン系顔料、シアニンおよびアゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料などが挙げられる。これらの電荷発生顔料は、単独または2種以上の組み合わせで使用することができる。

【0058】電荷発生層におけるバインダー樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂、部分アセタール化ポリビニルブチラール樹脂、ポリアリレート樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等を挙げることができる。バインダー樹脂と前記電荷発生物質の構成比（重量比）は、バインダー樹脂100部に対して10~1000部の範囲で用いられる。

【0059】電荷輸送層を構成する電荷輸送物質としては公知の材料が使用可能であり、電子輸送物質と正孔輸送物質とがある。電子輸送物質としては、例えばクロルアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、パラジフェノキノン誘導体、ベンゾキノン誘導体、ナフトキノン誘導体などの電子受容性物質が挙げられる。これらの電子輸送物質は、単独または2種以上の組み合わせで使用することができる。

【0060】正孔輸送物質としては、オキサゾール化合

物、オキサジアゾール化合物、イミダゾール化合物、トリフェニルアミン化合物、ピラゾリン化合物、ヒドラゾン化合物、スチルベン化合物、フェナジン化合物、ベンゾフラン化合物、プタジエン化合物、ベンジジン化合物およびこれらの化合物の誘導体が挙げられる。これらの電子供与性物質は単独または2種以上の組み合わせで使用することができる。

【0061】電荷輸送層中には、これらの物質の劣化防止のために酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤などを含有することもできる。

【0062】電荷輸送層におけるバインダー樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリビニルブチラル、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、シリコン樹脂などを用いることができるが、電荷輸送物質との相溶性、膜強度、溶解性、塗料としての安定性の点でポリカーボネートが好ましい。バインダー樹脂と電荷輸送物質の構成比（重量比）は、バインダー樹脂100部に対して25～300部の範囲で用いられる。

【0063】電荷発生層、電荷輸送層を形成するためには塗布液を使用するとよく、溶剤はバインダー樹脂の種類によって異なるが、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル類等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素、あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン等の芳香族類などを用いることができる。また、電荷発生顔料の分散には、サンドミル、ボールミル、アトライター、遊星式ミル等の機械式の方法を用いて分散と混合を行うとよい。

【0064】下引き層、電荷発生層および電荷輸送層の塗工法としては、浸漬コーティング法、リングコーティング法、スプレーコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スピンコーティング、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、エアナイフコーティング法等の方法を用いる。また、塗工後の乾燥は常温乾燥後、30～200℃の温度で30から120分間加熱乾燥することが好ましい。これらの乾燥後の膜厚は電荷発生層では、0.05～10μmの範囲、好ましくは0.1～3μmである。また、電荷輸送層では5～50μmの範囲、好ましくは10～40μmである。

【0065】また、単層有機感光体層は、上述した有機積層型感光体において説明した導電性支持体上に、同様の下引き層を介して、電荷発生剤、電荷輸送剤、増感剤

等とバインダー、溶媒等からなる単層有機感光層を塗布形成することにより作製される。有機負帯電単層型感光体については、例えば特開2000-19746号公報に準じて作製するとよい。

【0066】単層有機感光層における電荷発生剤としてはフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、キノン系顔料、ベリレン系顔料、キノシアトン系顔料、インジゴ系顔料、ビスベンゾイミダゾール系顔料、キナクリドン系顔料が挙げられ、好ましくはフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料である。電荷輸送剤としてはヒドラゾン系、スチルベン系、フェニルアミン系、アリールアミン系、ジフェニルプタジエン系、オキサゾール系等の有機正孔輸送化合物が例示され、また、増感剤としては各種の電子吸引性有機化合物であって電子輸送剤としても知られているパラジフェノキノン誘導体、ナフトキノン誘導体、クロラニル等が例示される。バインダーとしてはポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂が例示される。各成分の組成比は、バインダー40～75重量%、電荷発生剤0.5～20重量%、電荷輸送剤10～50重量%、増感剤0.5～30重量%であり、好ましくはバインダー45～65重量%、電荷発生剤1～20重量%、電荷輸送剤20～40重量%、増感剤2～25重量%である。溶剤としては、下引き層に対して、溶解性を有しない溶媒が好ましく、トルエン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等が例示される。

【0067】各成分は、ホモミキサー、ボールミル、サンドミル、アトライター、ペイントコンディショナー等の攪拌装置で粉碎・分散混合され、塗布液とされる。塗布液は、下引き層上にディップコート、リングコート、スプレーコート等により乾燥後の膜厚15～40μm、好ましくは20～35μmで塗布・乾燥されて単層有機感光体層とされる。

【0068】現像ローラ10からなる現像装置は、一成分現像装置であり、有機感光体上に一成分非磁性トナー8を供給することで有機感光体における潜像を現像し、可視像化するものである。現像装置には、一成分非磁性トナー8が収納されており、図示のごとく反時計方向で回転する供給ローラ6によりトナーを現像ローラに供給する。現像ローラ10は図示のごとく反時計方向に回転し、供給ローラ6により搬送されたトナー8をその表面に吸着した状態で有機感光体との接触部に搬送し、有機感光体1上の静電潜像を可視像化する。

【0069】現像ローラ10は、例えば直径16～24mmで、金属製のパイプにメッキやプラスト処理したローラ、あるいは中心軸周面にNBR、SBR、EPDM、ウレタンゴム、シリコンゴム等からなる体積抵抗値 $10^4 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、硬度が40～70°（アスカ-A硬度）の導電性弾性体層が形成されたもので、このパイプのシャフトや中心軸を介して現像バイアス電圧が



印加される。

【0070】供給ローラ6としては、例えば直径16～24mmの金属製の棒の中心軸周面に、ウレタンゴム、シリコーンゴム、NBRゴム、EPDMゴム等からなる体積抵抗値 $10^4 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 、硬度が10～70°（アスカーC硬度）の導電性弾性体層が形成されたもので、このパイプのシャフトや中心軸を介して現像ローラと同電位となるように電圧印加される。

【0071】規制ブレード7としてはSUS、リン青銅、ゴム板、金属薄板にゴムチップの貼り合わせたもの等が使用されるが、現像ローラに対して図示しないスプリング等の付勢手段により、あるいは弾性体としての反発力を利用して線圧25～50gf/cmで押圧され、現像ローラ上のトナー層厚を10～30 $\mu\text{m}$ 、好ましくは13～25 $\mu\text{m}$ 、トナー粒子の積層形態としては1.2～3層、好ましくは1.5～2.5層とされるとよい。

【0072】次に、本発明の画像形成装置は、図1に示すように、非接触現像方式とするものであり、現像ローラ10と有機感光体3とを現像ギャップLを介して対向させる。現像ギャップとしては100～350 $\mu\text{m}$ とするとよく、また、図示しないが直流電圧（DC）の現像バイアスとしては-100～-500Vであり、交流電圧（AC）を重畳し、周波数1.5～3.5kHz、ピークピーク電圧1000～1800Vとするとよい。また、反時計方向に回転する現像ローラの周速としては、時計方向に回転する有機感光体に対して1.0～2.5、好ましくは1.2～2.2の周速比とするとよい。

【0073】また、反時計方向に回転する供給ローラの周速としては、同じく反時計方向に回転する現像ローラに対して0.5～0.8、好ましくは0.6～0.7の周速比とするとよく、供給ローラの現像ローラへの押し圧荷重としては200～1500gf/cm、ニップは幅1～9mmとするとよい。

【0074】現像ローラ10は図示のごとく反時計方向に回転し、供給ローラ6により搬送されたトナー8をその表面に吸着した状態で有機感光体との対向部にトナー8を搬送するが、有機感光体と現像ローラとの対向部において直流電圧に交流電圧を重畳して印加することにより、トナー8は現像ローラ表面と有機感光体表面との間で振動し、有機感光体表面における潜像を現像する。

【0075】紙等の転写材9は、有機感光体1と転写ローラ5との間に送られ、転写ローラには電圧が印加されることにより、有機感光体上の可視像が転写材上に転写され、転写材上にトナー画像が形成される。有機感光体上に残留するトナーは、クリーニングブレード4によりクリーニングされ、感光体上の静電荷は消去ランプにより消去され、有機感光体は再使用に供せられる。

【0076】転写ローラ5は、直径10～20mmの金

属シャフトの周表面に弾性層、導電層、抵抗性表面層の順で積層した構造を有する。抵抗性表面層はフッ素樹脂、ポリビニルブチラール等の樹脂、ポリウレタン等のゴムに導電性カーボン等の導電性微粒子を分散させた可撓性に優れた抵抗性シートを使用することができ、表面が平滑であることが好ましく、体積抵抗値 $10^7 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^8 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ のものであり、膜厚は0.02～2mmである。

【0077】導電層としては、ポリエステル樹脂等に導電性カーボン等の導電性微粒子を分散させた導電性樹脂、金属シート、また、導電性接着剤から選ばれるとよく、体積抵抗値が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものである。

【0078】弾性層は、転写ローラが有機感光体に圧接して用いられる際にその圧接時に柔軟に変形し、圧接開放時にはすみやかに原形に復帰することが必要であり、発泡ゴムスポンジ等の弾性体を用いて形成される。発泡構造としては、連続発泡（通泡）構造、独立気泡構造のいずれでもよく、ゴム硬度（アスカーC硬度）30～80のものとするともよく、膜厚は1～5mmである。

【0079】このようにして作製される転写ローラ5の弾性変形により、有機感光体と転写媒体は幅広いニップ幅で密着させることができるが、転写ローラによる有機感光体への押し圧荷重としては20～40gf/cm、ニップは幅1～8mmとするとよい。また、転写ローラには、トナーの帯電電圧とは逆極性の+200～+600Vの転写電圧が印加されるとよい。

【0080】本発明における負帯電トナーにあっては、複合酸化物粒子を外添粒子として使用することにより、帯電電荷を均一で安定したものとできるので、静電凝集も少なく、現像器寿命を大幅に延ばすことができる。

【0081】また、図1で示す現像プロセスをイエローY、シアンC、マゼンタM、ブラックKからなる4色のトナー（現像剤）による現像器として感光体を組み合わせればフルカラー画像を形成することのできる装置となる。

【0082】なお、転写材（転写媒体）としては、転写ドラムまたは転写ベルト等の中間転写媒体としてもよく、この場合には、有機感光体上の可視像を一旦、転写ドラムまたは転写ベルト等の中間転写媒体に転写した後、紙等の転写材に一括、またはそれぞれ、再転写される。転写媒体を転写ドラムや転写ベルトとする場合には、その導電性層に一次転写電圧として+250～+600Vの電圧が印加され、また、紙等の転写材への二次転写に際しては、二次転写電圧として+400～+2800Vの電圧が印加されるとよい。

【0083】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明する。まず、外添粒子について示す。

（混合酸化物粒子の製造）図4は複合酸化物粒子を製造するためのバーナー装置である。図中1は燃焼室、2は



二重ジャケット管、3は環状ダイヤフラム、4は内側管、5は外側管、6は水冷焰管である。燃焼室1には二重ジャケット管2が突出させられ、二重ジャケット管2の内側管4からは水素1.4Nm<sup>3</sup>/h、空気5.5Nm<sup>3</sup>/hおよび予め蒸発させたガス状SiCl<sub>4</sub>、1.30kg/hの割合で混合した200℃の熱混合蒸気が導入され、次いで、この熱混合蒸気に予め300℃で蒸発させたガス状AlCl<sub>3</sub>が2.34kg/hの割合で付加供給されて炎管中に導入されると共に付加的に空気12Nm<sup>3</sup>/hが供給されて燃焼させられる。この際、燃焼室には空気が導入され、また、環状ダイヤフラム3から付加的に空気が導入される。焰中では、生成する水と塩化物との急激な反応が生じ、複合酸化物粒子が形成される。炎管通過後に、生じた粉末はフィルターまたはサイクロンを使用して分離され、また、粉末に付着した塩酸分が除去される。得られる複合酸化物粒子の組成はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 65重量%、SiO<sub>2</sub> 35重量%であり、一次粒子の平均粒径は14nm、BET比表面積74m<sup>2</sup>/g、体積抵抗率10<sup>12</sup>Ω・cmである。また、複合酸化物粒子をジメチルジクロロシランにより疎水処理した。

【0084】(二酸化珪素粒子) 二酸化珪素粒子(BET比表面積100m<sup>2</sup>/g、一次粒子の平均粒径13nm)をヘキサメチルジシラザンにより疎水処理した。

【0085】(二酸化チタン粒子) 二酸化チタン粒子(ルチル-アナターゼ型、BET比表面積135m<sup>2</sup>/g、一次粒子の平均粒径25nm)を使用した。

\*

基準	Ch	元素	同期カウント	添加材 非同期カウント	母材 非同期カウント	添加材 遊離率[%]	母材 遊離率[%]
	2	Si	3531	539	497	13.24	12.34
	3	Al	1965	24	2016	1.21	50.64
O	4	C					

【0090】なお、YOKOGAWA(株)製「PT1000」により表示されるC-A1分布を図2(a)に、また、C-Si分布を図2(b)に示しておく。

【0091】(実施例2) 実施例1で得たトナー母粒子100重量部に対して、まず、上述の二酸化珪素粒子を0.5重量部、二酸化チタン粒子を0.5重量部の割合でヘンシェルミキサー(20リットル)に投入して2800rpm、5分混合した後、上述の複合酸化物粒子1.0重量部をさらに添加して700rpm、5分混合し、本発明のトナーを作製した。

【0092】(比較例1) 実施例1で得たトナー母粒子100重量部に対して、上述の複合酸化物粒子2.0重量部の割合でヘンシェルミキサー(20リットル)に投入して700rpm、5分混合し、比較トナーを作製した。

【0093】(比較例2) 実施例1で得たトナー母粒子100重量部に対して、上述の二酸化珪素粒子0.5重量部の割合でヘンシェルミキサー(20リットル)に投

\*【0086】(実施例1) 芳香族ジカルボン酸とアルキレンエーテル化ビスフェノールAとの重縮合ポリエステルが多価金属化合物による一部架橋物の50:50(重量比)混合物(三洋化成工業(株)製)100重量部、シアン顔料のフタロシアニンブルー5重量部、離型剤として融点が152℃、Mwが4000のポリプロピレン3重量部、および荷電制御剤としてのサリチル酸金属錯体E-81(オリエント化学工業(株)製)4重量部をヘンシェルミキサーを用い、均一混合した後、内温150℃の二軸押し出し機で混練し、冷却した。冷却物を2mm角以下に粗粉碎し、次いでターボミルで微粉碎し、ローター回転による分級装置により分級し、平均粒径7.5μmで、円形度0.925のシアントナー母粒子を得た。

【0087】上記で得られたトナー母粒子100重量部に対して、上述の二酸化珪素粒子を0.5重量部の割合でヘンシェルミキサー(20リットル)に投入して2800rpm、5分混合した後、上述の複合酸化物粒子1.0重量部をさらに添加して700rpm、5分混合し、本発明のトナーを作製した。

【0088】得られたトナーについて、YOKOGAWA(株)製「PT1000」により得られる遊離率ウィンドウを下記表1に示す。

【0089】

【表1】

入して2800rpm、5分混合し、比較トナーを作製した。

【0094】(比較例3) 実施例1で得たトナー母粒子100重量部に対して、上述の二酸化珪素粒子を0.5重量部の割合でヘンシェルミキサー(20リットル)に投入して2800rpm、5分混合した後、上述の複合酸化物粒子1.0重量部をさらに添加して2800rpm、3分混合し、比較トナーを作製した。

【0095】画像形成装置における有機感光体、現像ローラ、供給ローラを下記のように調製した。

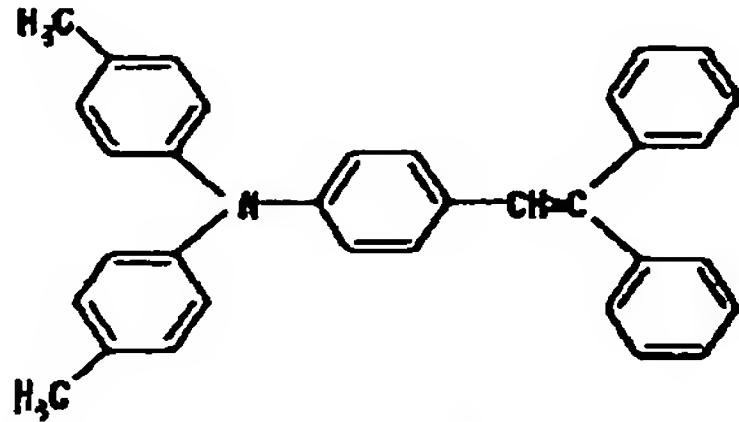
(有機感光体の製造) 直径30mmのアルミ引き抜き管を表面研磨した導電性支持体周面に、下引き層としてアルコール可溶性ナイロン(東レ(株)製「CM8000」)6重量部とアミノシラン処理された酸化チタン微粒子4重量部とをメタノール100重量部に溶解、分散させてなる塗工液をリングコーティング法で塗工し、温度100℃で40分乾燥させ、膜厚1.5~2μmの下引き層を形成した。

【0096】この下引き層上に、電荷発生顔料としてのオキシチタニルフタロシアニン顔料1重量部とブチラル樹脂{BX-1、積水化学(株)製}1重量部とジクロルエタン100重量部とを、 $\phi 1\text{mm}$ のガラスビーズを用いたサンドミルで8時間分散させて得られる顔料分散液をリングコーティング法で塗工し、 $80^\circ\text{C}$ で20分間乾燥させ、膜厚 $0.3\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0097】この電荷発生層上に、下記構造式のスチリル化合物の電荷輸送物質40重量部とポリカーボネート樹脂(バンライトTS、帝人化成(株)製)60重量部をトルエン400重量部に溶解させ、乾燥膜厚が $22\mu\text{m}$ になるように浸漬コーティング法で塗工、乾燥させて電荷輸送層を形成し、積層型の有機感光体を作製した。

【0098】

【化1】



【0099】(現像ローラの作製)直径 $18\text{mm}$ のアルミパイプ表面に、導電性シリコンゴム(硬度JIS-A、63度、シートでの体積抵抗 $3.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ )チューブを、研磨後の厚さが $2\text{mm}$ となるように貼り付けて作製した。表面粗さ(Ra)は $5\mu\text{m}$ であった。

【0100】(供給ローラの作製)直径 $12\text{mm}$ のステンレス棒表面に、発泡ウレタン(硬度JIS-F 80度、シートでの体積抵抗 $8.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ )チューブを、研磨後の厚さが $18\text{mm}$ となるように貼り付けて作製した。

【0101】図1に示す非接触1成分現像プロセスに、上記で得た有機感光体、現像ローラ、供給ローラを組み込み、有機感光体の周速を $180\text{mm/s}$ とし、現像ローラの周速を有機感光体に対して周速比2とした。また、現像ギャップLは $210\mu\text{m}$ 、DCの現像バイアス $-200\text{V}$ 、ACを重畳し、周波数 $2.0\text{kHz}$ 、ピー

クーピーク電圧 $1500\text{V}$ とした。感光体の暗電位は $-600\text{V}$ 、明電位は $-100\text{V}$ とした。供給ローラ電位は現像ローラと同電位とし、供給ローラを現像ローラに対して周速比0.6とし、現像ローラへの押し圧荷重としては $900\text{gf/cm}$ 、ニップは幅 $4\text{mm}$ とした。

【0102】この画像形成装置に、実施例1、実施例2、比較例1~3のそれぞれのトナーを装填し、下記の評価項目について評価した。

【0103】(1) 各トナーにおける初期帯電量( $\mu\text{C/g}$ )、6000枚印刷後の耐久後帯電量( $\mu\text{C/g}$ )をトレック・ジャパン(株)製「吸引式小型粉体帯電量測定装置、210HS」により測定した。

【0104】(2) 各トナーを使用して初期画像濃度(OD値)、6000枚印刷後の耐久後画像濃度(OD値)をマクベス濃度計により測定した。

【0105】(3) 現像ローラ上での初期搬送量( $\text{mg/cm}^2$ )、及び6000枚印刷後の搬送量( $\text{mg/cm}^2$ )は、現像ローラ上に乗っているトナー量( $\text{mg}$ )を、帯電量と同時に測定し、トナーを除去した現像ローラ上の面積( $\text{cm}^2$ )で除した。

【0106】(4) 正帯電トナー量(%)は、トナー規制ブレードを通過した段階で現像ローラ表面に付着したトナーの帯電分布特性を、ホソカワミクロン(株)製「E-SPART III」を使用して測定した。

【0107】下記の表2に、各トナーにおける上記(1)~(4)の結果と共に、アルミニウム原子を含有した外添粒子の遊離率(C-A1添加剤遊離率)、トナー粒子毎に得られる炭素原子による3乗根電圧に対する外添粒子中のアルミニウム原子による3乗根電圧の分布を最小2乗法で近似した近似直線の傾き $\{\theta(\text{Al})\}$ 、珪素原子を含有した外添粒子の遊離率(C-Si添加剤遊離率)、トナー粒子毎に得られる炭素原子による3乗根電圧に対する外添粒子中のシリカ原子による3乗根電圧の分布を最小2乗法で近似した近似直線の傾き $\{\theta(\text{Si})\}$ を示す。

【0108】なお、表2中、外添剤組成はトナー母粒子100重量部に対する添加量(重量部)である。

【0109】

【表2】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
外添剤組成	複合酸化物粒子	1.0	1.0	2.0	—	1.0
	SiO <sub>2</sub>	0.5	0.5	—	0.5	0.5
	TiO <sub>2</sub>	—	0.5	—	—	—
C-Al添加剤遊離率		1.21	1.42	1.14	—	0.89
$\theta$ (Al)		0.333	0.344	0.249	—	0.337
C-Si添加剤遊離率		13.24	14.22	12.11	8.49	15.60
$\theta$ (Si)		1.021	1.173	0.712	0.857	1.021
初期帯電量		-14.5	-14.1	-13.3	-16.2	-14.5
耐久後帯電量		-15.6	-14.3	-14.9	-20.2	-18.6
初期画像濃度		1.34	1.34	1.14	1.30	1.34
耐久後画像濃度		1.30	1.35	1.35	1.02	1.30
初期搬送量		0.76	0.75	0.75	0.71	0.76
耐久後搬送量		0.77	0.74	0.73	0.75	0.77
正帯電トナー量		4.1	2.3	11.3	6.4	8.9

【0110】実施例1、2にあっては、C-Al添加剤遊離率、C-Si添加剤遊離率共に本発明の範囲にあり、搬送トナー量を初期、耐久後において一定としても、初期帯電量含め帯電性が安定すると共に、耐久後にあっても画像濃度が安定し、また、正帯電トナー量も低くできることがわかる。

【0111】それに対して、比較例1の複合酸化物粒子単独の場合には、C-Al添加剤遊離率、C-Si添加剤遊離率共に本発明の範囲にあるが、初期帯電量、初期画像濃度が低く、また、正帯電トナー量が多いことがわかる。

【0112】また、比較例2の二酸化珪素粒子単独の場合には帯電性、画像濃度が安定せず、フェーディング現象を生じ、また、正帯電トナー量も多いことがわかる。

【0113】比較例3は、実施例1と外添剤に関して同一組成とするものであるが、複合酸化物粒子の外添方法によっては、C-Al添加剤遊離率、C-Si添加剤遊離率共に本発明の範囲からはずれ、搬送量を同程度としても初期帯電量が低く帯電量が一定せず、また、正帯電トナー量が多くなることがわかる。

【0114】また、実施例1のトナーを装填した画像形成装置においては、比較例2のトナーに比して、現像器寿命を3倍に延ばすことができた。

【0115】

【発明の効果】本発明の非接触現像方式に適用される負

帯電トナーは、フェーディング現象を生じることなく、また、初期また耐久後において帯電性が一定であって画像濃度の変動が少なく、正帯電トナーの発生を抑制できるものである。また、画像形成装置にあっては現像器寿命を延ばすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の画像形成装置における非接触現像方式の一例を示す説明図である。

【図2】 図2(a)は、実施例1で作製されるトナー粒子毎に得られる炭素原子による3乗根電圧と外添粒子中のアルミニウム原子による3乗根電圧との関係を示す同期分布図であり、(b)は、トナー粒子毎に得られる炭素原子による3乗根電圧と外添粒子中の珪素原子による3乗根電圧との関係を示す同期分布図である。

【図3】 図3は、同期分布を説明するための図である。

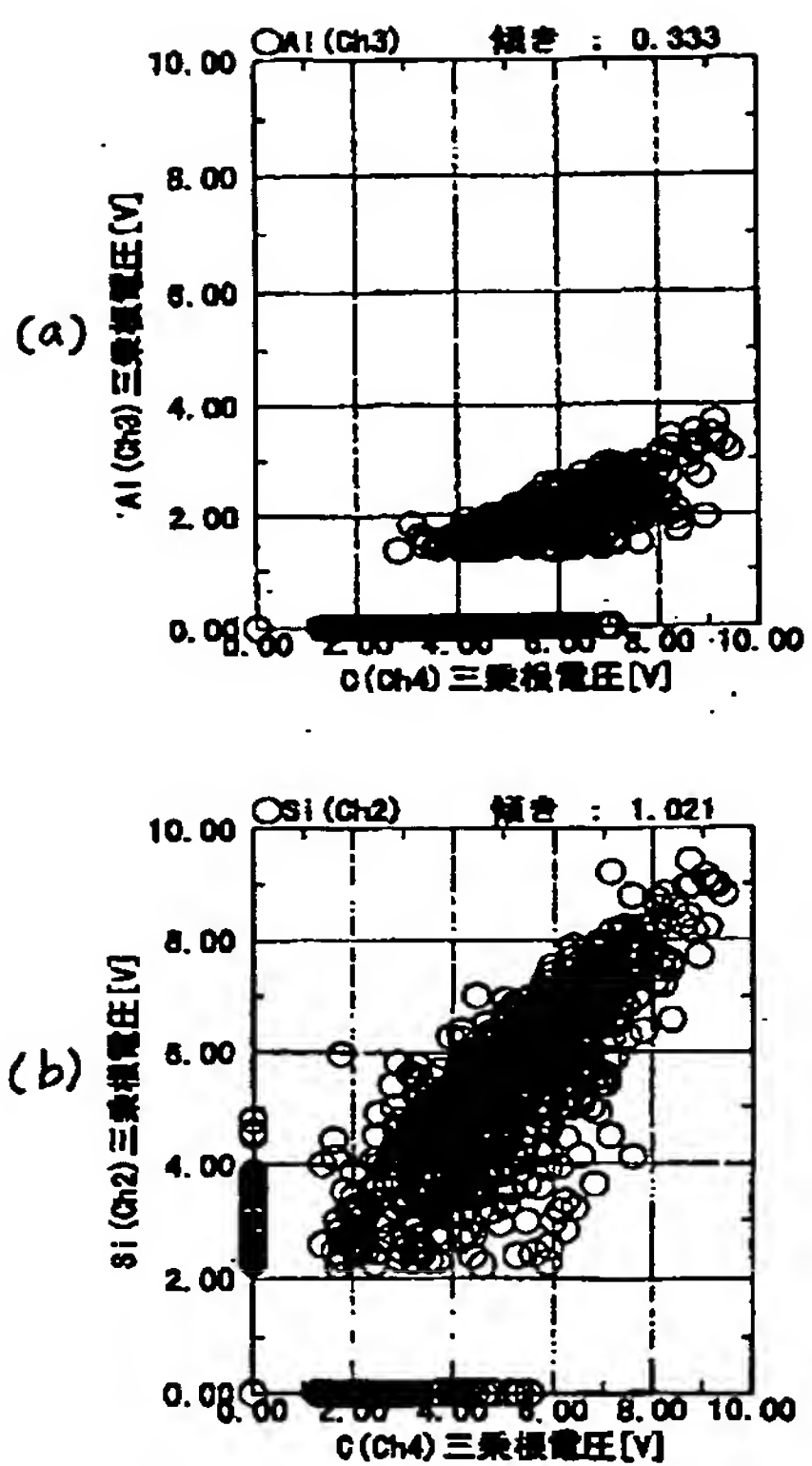
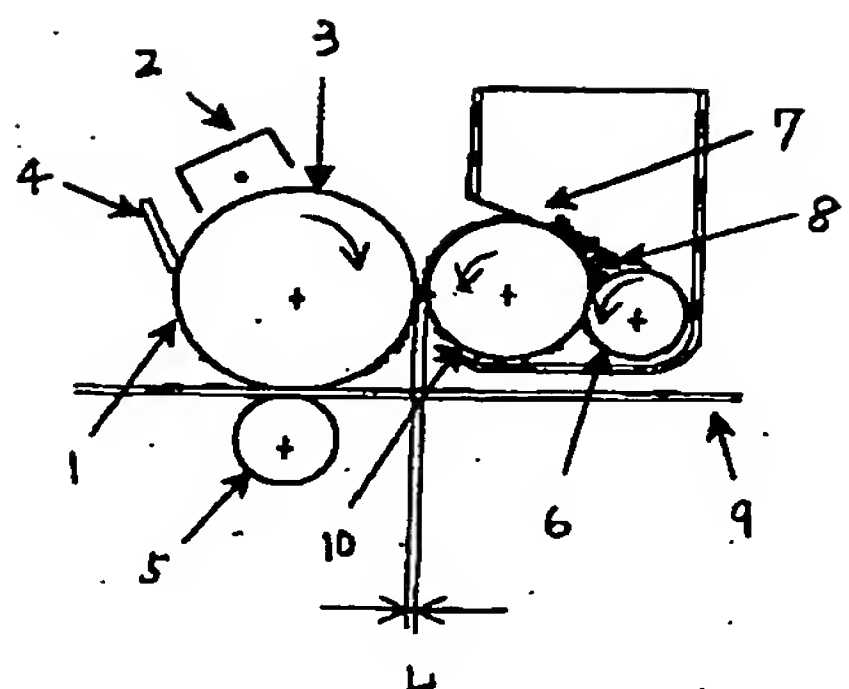
【図4】 図4は、複合酸化物粒子を製造するためのバーナー装置の概略図である。

【符号の説明】

1は有機感光体、2はコロナ帯電器、3は露光、4はクリーニングブレード、5は転写ローラ、6は供給ローラ、7は規制ブレード、8は一成分トナー、9は転写材または転写媒体、10は現像ローラ、Lは現像ギャップである。



【図2】



【図4】

